Physikalische Untersuchungen für die Kältetechnik.

I. Die spezifische Wärme der Chlornatriumlösungen.
II. Die Schmelzwärme der Kryohydrate.
III. Die Wärmeleitfähigkeit von Isoliermaterialien bei tiefen Temperaturen.

Von der

Königlich Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte

DISSERTATION.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. HEINRICH GRÖBER,
Assistent an der Kgl. Technischen Hochschule München.

Referent: Prof. Dr. OSCAR KNOBLAUCH.
Korreferent: Prof. Dr. Dr.-Ing. CARL VON LINDE.

Druck von R. Oldenbourg in München.
1908.

Physikalische Untersuchungen für die Kältetechnik.

I. Die spezifische Wärme der Chlornatriumlösungen.
II. Die Schmelzwärme der Kryohydrate.
III. Die Wärmeleitfähigkeit von Isoliermaterialien bei tiefen Temperaturen.

Von der

Königlich Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte

DISSERTATION.

ACAD. LUCERNAT. EIBL.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. HEINRICH GRÖBER,
Assistent an der Kgl. Technischen Hochschule München.

Referent: Prof. Dr. OSCAR KNOBLAUCH.
Korreferent: Prof. Dr. Dr.-Ing. CARL VON LINDE.

Druck von R. Oldenbourg in München.
1908.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung 1

I. Teil.

Die spezifische Wärme der Chlornatriumlösungen 2
A. Versuchsmethode und Versuchseinrichtung 2
B. Ausführung der Versuche 4
C. Auswertung der Ergebnisse und Zusammenstellung derselben 5
D. Vergleich mit früheren Arbeiten 14
E. Physikalische Erwägungen über die Ergebnisse 16
F. Vereinfachter Versuchsapparat für Versuche außerhalb der Laboratorien 18

II. Teil.

Die Schmelzwärme der Kryohydrate (Begriff Kryohydrate) 19
A. Versuchsmethode und Versuchseinrichtung 20
B. Ausführung der Versuche 21
C. Auswertung und Zusammenfassung der Ergebnisse 22
D. Berechnung der Schmelzwärme der Kryohydrate 23

III. Teil.

Die Wärmeleitfähigkeit von Isoliermaterialien bei tiefen Temperaturen 29
A. Versuchsmethode und Ausführung der Versuche 29
B. Auswertung und Zusammenfassung der Ergebnisse 32
C. Die Wärmeleitung in geschichteten Massen 34
Schlußwort 38

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547427_0039

Einleitung.

Die Maschinen zur Erzeugung von Kälte konnten erst dann eine technisch vollkommene und wirtschaftlich günstige Ausgestaltung erfahren, als die physikalischen Eigenschaften der in den Maschinen arbeitenden Körper mehr und mehr erforscht wurden. Von größter Wichtigkeit für den Betrieb von Kälteanlagen ist es außerdem, rationelle Einrichtungen zur Fortleitung und möglichst auch zur Aufspeicherung von Kälte zu besitzen. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, einen Teil der hierzu nötigen physikalischen Daten zu liefern.

Im ersten Teil[1]) enthält sie die Versuche über die spezifische Wärme der Chlornatriumlösungen bei tiefen Temperaturen, entsprechend ihrer Verwendung in der Kältetechnik. Aus rein physikalischen Gründen wurden die Untersuchungen bis $+ 60^0$ ausgedehnt, um die für die Physik wissenswerte Veränderlichkeit mit der Temperatur festzulegen. Der zweite Teil enthält die experimentelle Bestimmung der Schmelzwärme von gefrorenen sog. kryohydratischen Salzlösungen (vgl. S. 19), welche in letzter Zeit technische Verwertung gefunden haben. Es hatte sich nämlich in der Kältetechnik das Bedürfnis nach Kältespeichern gezeigt, um den Betrieb der Kältemaschinen zeitweilig unterbrechen zu können. Da die Salzlösungen während ihres Gefrierens bei konstanter Temperatur große Wärmemengen abgeben und diese beim Schmelzen aus ihrer Umgebung wiederaufnehmen, sind sie als Mittel zur Kälteaufspeicherung vorzüglich geeignet. Der dritte Teil enthält den Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und Temperatur für Asbest, Seide und Baumwolle und zwischen Wärmeleitfähigkeit und Dichte für Asbest bei sehr tiefen Temperaturen.

[1]) Die Anregung zu diesem I. Teil der Arbeit verdanke ich meinem Freunde, Herrn Heinrich Klebe, Assessor bei der Fabrik- und Gewerbeinspektion Oberfranken, der diese Untersuchung selbst ausführen wollte, jedoch durch seinen Übertritt in den Staatsdienst daran verhindert wurde.

I. Teil.

Die spezifische Wärme der Chlornatriumlösungen.

A. Versuchsmethode und Versuchseinrichtung.

Die Untersuchung wurde nach der Methode der elektrischen Heizung ausgeführt. In einem Kalorimetergefäß befand sich eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Lösung, welcher durch einen elektrischen Heizkörper Wärme zugeführt wurde. Bedeuten: V die Spannung in Volt, J die Stromstärke in Ampere, z die Zeit in Sekunden, während welcher die Heizung erfolgt, so ist die zugeführte Wärme nach dem Joule'schen Gesetz

$$Q = 0{,}239 \cdot V \cdot J \cdot z \text{ [cal]} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

Bezeichnet $t_2 - t_1$ die gemessene Temperaturerhöhung, die die Lösung erleidet, c die spezifische Wärme und P das Gewicht der Lösung, ferner W den Wasserwert des Kalorimeters samt Heizkörper und Thermometer, so ist anderseits

$$Q = (P \cdot c + W) \cdot (t_2 - t_1) \text{ [cal]} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

Daraus berechnet sich

$$c = \left(\frac{0{,}239 \cdot V \cdot J \cdot z}{t_2 - t_1} - W\right) \frac{1}{P} \cdot \quad \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

Nach dieser Methode wurde der Apparat wie folgt konstruiert:

Das Kalorimetergefäß A (s. Fig. 1, S. 3) hatte die Form eines zylindrischen Bechers von ungefähr $^1/_2$ cdm Inhalt. Es bestand aus reinem Silber, da alle unedlen Metalle von Salzlösungen chemisch angegriffen werden. Dieses Kalorimetergefäß war durch drei kleine Haken und Ösen an der Innenseite des Deckels eines größeren Umhüllungsgefäßes B aufgehängt, so daß die beiden Gefäße durch einen Luftmantel von ca. 1 cm Breite voneinander gegen Wärmeleitung isoliert waren. Um die Wärmestrahlung möglichst zu vermeiden, war das Kalorimetergefäß außen poliert. Auf dem Deckel des Umhüllungsgefäßes waren drei zylindrische Aufsätze angebracht, durch welche der Heizkörper und zwei Thermometer in die Lösung eintauchten. Das Umhüllungsgefäß stand in einem größeren Glasgefäß C, welches mit einer schwer gefrierenden Salzlösung gefüllt war. Der Zweck dieser Lösung war der Ausgleich zeitlicher und örtlicher Unstetigkeiten im Kältebad. Dieses Kältebad befand sich im Zwischenraum zwischen den Glasgefäßen C und D und bestand entweder aus einer

Kältemischung oder einem zirkulierenden Wasserstrom von genau geregelter Temperatur. Ein Holzkasten *E*, mit Korkmehl gefüllt, umgab den ganzen Apparat als Wärmeschutz.

Die Berechnung des Heizkörpers erfolgte nach folgender Annahme: Er sollte imstande sein, die Temperatur von 500 g Salzlösung in 5 Minuten um 5 ⁰

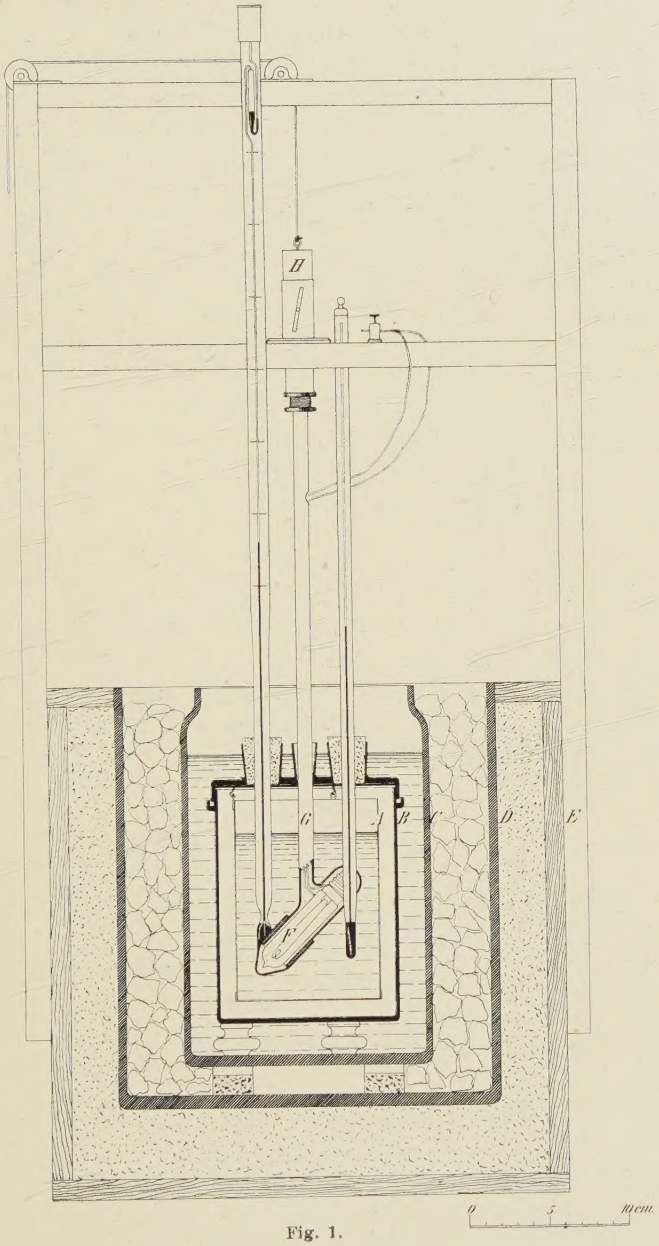

Fig. 1.

zu erhöhen. Dann folgt aus Gleichung 1 und 2, wenn man bei dieser Überschlagsrechnung $W = 0$ und $c = 1$ setzt.

$$VJ = \frac{P \cdot c \cdot (t_2 - t_1)}{0{,}239 \cdot z} = \frac{500 \cdot 1{,}000 \cdot 5}{0{,}239 \cdot 300} = 35 \text{ [Watt]}.$$

Für diese Heizung wurde eine Glühlampe F in Röhrenform gewählt, die dann direkt an die volle Spannung der Akkumulatorenbatterie des Laboratoriums (110 Volt) gelegt werden konnte. Ihr Widerstand betrug ungefähr 360 Ohm. Um auch die Lichtenergie in Wärme überzuführen, war die Lampe durch öfteres Berußen und Lackieren geschwärzt. Eine Glashülle G mit Stiel diente als Träger der Lampe und nahm in ihrem Inneren auch die Stromzuführungsdrähte auf. Mittels einer Stopfbüchse war der Stiel in der zylindrischen Führung H festgeklemmt und beschrieb infolge des schrägen Führungsschlitzes mit Stift eine quirlartige Bewegung, so daß der Heizkörper zugleich als Rührer diente. Er bewegte sich pro Minute etwa 50 mal auf und ab. Die Kraft wurde von einem kleinen Elektromotor geliefert und mittels eines Vorgeleges mit Schnurtrieb übertragen.

Zur Messung der Temperaturerhöhung wurde ein Beckmann-Thermometer[1]) von 6° Temperaturbereich, eine Gradlänge von 4,5 cm und einer Teilung in $^1/_{100}{}^0$ verwendet. Für jede Temperaturablesung wurde der in den Eichscheinen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt angegebene Gradwert berücksichtigt. Zur Messung der Temperatur in °C diente ein gewöhnliches Einschlußthermometer von -35 bis $+30^0$ oder ein solches von 0 bis $+100^0$. Die Spannungsmessung geschah mit einem Präzissionsvoltmeter der Firma Siemens-Halske, die Strommessung mit einem Millivolt- und Amperemeter nebst Nebenschluß der gleichen Firma und die Zeitmessung mit einer sog. Rennuhr. Strom- und Spannungsmesser wurden im elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule München geeicht.

Der Salzgehalt der Lösungen ist in der vorliegenden Arbeit immer nach Gewichtsteilen wasserfreien Salzes auf 100 Gewichtsteile Lösung angegeben. Diese Art der Bezeichnung der Konzentration ist heute die vorherrschende, während in früheren Arbeiten häufig die Angaben in Gewichtsteilen wasserfreien Salzes pro 100 Gewichtsteile Lösungsmittel gemacht sind. Bestimmt wurde der Salzgehalt durch Messung des spezifischen Gewichtes der Lösung mittels eines Pyknometers oder einer hydrostatischen Wage und Aufsuchen der hierzu gehörigen Konzentration[2]).

B. Ausführung der Versuche.

Der ganze Versuch setzte sich aus vier zeitlich aufeinanderfolgenden Abteilungen zusammen:

1. Den vorbereitenden Arbeiten bis zum Eintritt des Temperaturgleichgewichtes im ganzen Apparat,
2. der Vorperiode,
3. der Hauptperiode,
4. der Nachperiode.

Zu 1. Die Versuche wurden bei drei Temperaturbereichen ausgeführt, nämlich:

α) unter 0^0 mittels Kältemischung zwischen den Glasgefäßen C und D,
β) bei Zimmertemperatur mit einem ruhenden Wasserbad,
γ) bei $+30^0$ bis $+50^0$ mittels eines zirkulierenden Heißwasserstromes.

α) Versuche mit Kältemischung.

Am Abend vor dem Versuchstag wurde das Kalorimeter mit einer gewogenen Menge der Lösung gefüllt und der Apparat zusammengestellt; der Zwischenraum zwischen den Gefäßen C und D wurde mit der Kältemischung

gefüllt (im allgemeinen Eis- und Kochsalz). Bis zum anderen Morgen war dann die Lösung abgekühlt und zum Versuch bereit. Bei sehr tiefen Temperaturen mußte während der Nacht einmal Kältemischung nachgefüllt werden.

β) Bei Versuchen mit Zimmertemperatur

wurde ebenfalls am Vorabend das Kalorimeter gefüllt und der Zwischenraum zwischen den Gefäßen *C* und *D* mit Wasser angefüllt. Bis zum anderen Morgen war wieder Temperaturgleichgewicht eingetreten.

γ) Bei den Versuchen mit hoher Temperatur (ca. 60°)

wurde eine besondere Warmwasserheizvorrichtung verwendet. Ein Gefäß mit ungefähr 3 l Wasser wurde durch einen regulierbaren Gasbrenner auf 70 bis 90° C gehalten und diente zur Aufnahme einer etwa 2 m langen Heizspirale aus Glas. Das Heizwasser gelangte von der Wasserleitung durch die Spirale, nahm aus dem Wasserbad Wärme auf und durchströmte dann den Raum zwischen den beiden Glasgefäßen. Durch einen Überlauf wurde ein zu hohes Steigen des Wasserspiegels bei schwankendem Leitungsdruck vermieden.

Am Morgen des Versuchstages wurde der Apparat wie gewöhnlich zusammengestellt und die Wasserheizung in Betrieb gesetzt. Außerdem wurde die Lösung durch den elektrischen Heizkörper auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach etwa drei Stunden war Beharrungszustand eingetreten.

Zu 2, Vorperiode. Zur Berechnung des Wärmeverlustes während des Versuches wurde der Hauptperiode eine Vor- und Nachperiode angegliedert.

Während der Vorperiode, die 10 Minuten dauerte, wurde zu Beginn einer jeden Minute das Beckmann-Thermometer abgelesen und notiert.

Zu 3, Hauptperiode. Mit der 11. Ablesung wurde die Heizung eingeschaltet und nunmehr alle Minuten auch Spannung und Stromstärke gemessen. Wenn das Beckmann-Thermometer bis 1° vor dem Ende seiner Skala gestiegen war, wurde die Heizung ausgeschaltet. Die Temperatur stieg vorerst noch weiter, bis alle Wärme aus dem Heizkörper ausgetreten war. Dann erst sank sie, und zwar so, daß die Temperatursenkung pro Minute allmählich zunahm, bis sie einen gleichbleibenden Wert erreichte. Damit war die Hauptperiode, beendet und die Nachperiode begann.

Zu 4, Nachperiode. Sie dauerte 10 Minuten, und es wurde während dieser Zeit alle Minuten einmal das Beckmann-Thermometer abgelesen.

Zwei Ablesungen des gewöhnlichen Thermometers zu Beginn und Ende der Hauptperiode ergaben die mittlere Temperatur, bei welcher der Versuch ausgeführt worden war.

Zum Schluß wurde die Lösung nochmals gewogen, wobei sich infolge der Verdunstung eine Differenz von 2 bis 3 g ergab, bei 600 bis 700 g Lösung.

C. Auswertung und Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die Auswertung soll an einem Beispiel gezeigt werden, und es werde hierzu Versuch I. gewählt. Die Versuchsablesungen sind in umstehender Tabelle, S. 6, eingetragen. Es wurde zuerst das Mittel aus den Ablesungen der Spannung und der Stromstärke gebildet.

[1]) Geliefert von der Firma C. Richter, Berlin.

[2]) Tabellenwerk von Landolt-Börnstein, S. 322.

$V = 112{,}57$ Volt,
$J = 0{,}3165$ Amp.

und die mittlere Temperatur der Hauptperiode in Graden des Beckmann-Thermometers bestimmt. Die Übertragung in ° C erfolgte mit Hilfe der Ablesung: 0,8° Beckmann = — 9,6° C.

Versuch I. 2. Mai 1907. 0,8° B. = — 9,6° C.

Zeit	Temperatur	Spannung	Stromstärke	Zeit	Temperatur	Spannung	Stromstärke
0	0,858			17	5,56		
1	0,854			18	5,638		
2	0,844			19	5,642		
3	0,833			20[3])	5,628		
4	0,825			21	5,600		
5	0,820			22	5,573		
6	0,811			23	5,545		
7	0,808			24	5,518		
8	0,800			25	5,488		
9	0,790			26	5,460		
10[1])	0,785	112,5	0,317	27	5,432		
11	1,06	112,8	0,317	28	5,403		
12	1,79	112,7	0,316	29	5,378		
13	2,63	112,5	0,316	30	5,350		
14	3,45	112,4	0,316				
15	4,23	112,5	0,317				
16[2])	5,05	112,57	0,3165				

Es folgte nunmehr eine genaue Berechnung des Wärmeverlustes[4]).
Beim vorliegenden Versuch war

die gemessene Temperatursteigerung	4,843°
der Temperaturverlust	0,205°
in Rechnung zu setzende Temperatursteigerung .	5,048°

Da die elektrische Energie nicht nur zur Erwärmung der Lösung, sondern auch des Kalorimetergefäßes, des Heizkörpers, der Thermometer usw. verwendet wurde, ist der Wasserwert des Apparates in Rechnung zu setzen. Er wurde in unten erörtender Weise bestimmt und in einer Kurventafel als Funktion der Temperatur zeichnerisch aufgetragen. Bei der vorliegenden Versuchstemperatur war $W = 43{,}8$ g.

Damit sind alle Zahlenwerte für die auf S. 2 gegebene Grundgleichung 3 gegeben.

Zur Bestimmung des Wasserwertes des Kalorimeters bei verschiedenen Temperaturen wurden in gleicher Weise Versuche ausgeführt, bei denen die Salzlösung durch destilliertes Wasser ersetzt war.

In der Grundgleichung 3 des Versuches sind alle Größen durch die Ablesungen zahlenmäßig bestimmt, mit Ausnahme von c und W. Benützt man einen Körper von genau bekannter spezifischer Wärme, so bleibt W als einzige

[1]) Bei Minute 10: Einschalten des Stromes, Beginn der Hauptperiode.
[2]) Bei Minute 16: Ausschalten des Stromes.
[3]) Bei Minute 20: Ende der Hauptperiode.
[4]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen. 2. Aufl. S. 196—200.

Unbekannte in der Gleichung und kann somit bestimmt werden. Als diese Vergleichsflüssigkeit erwies sich destilliertes Wasser als die geeignetste, da seine spezifische Wärme zwischen $+5^0$ und $+50^0$ sehr genau bekannt ist. Aus den Ergebnissen einer größeren Versuchsreihe wurde eine Kurve aufgestellt, welche die Abhängigkeit des Wasserwertes von der Temperatur darstellt, und aus dieser Kurve der Wasserwert bei den Hauptversuchen entnommen. Hiermit war auch der Vorteil verbunden, einen sicheren Übergang von den Lösungen geringer Konzentration zu reinem Wasser zu erhalten.

In den folgenden Tabellen sind die Versuchszahlen und Ergebnisse zusammengestellt, und zwar enthalten Tab. I und II die Versuchswerte der Wasserwertsbestimmungen mit zwei verschieden großen Heizkörpern der früher erwähnten Beschaffenheit, Tab. III bis IX die Versuche mit sieben Lösungen beliebig gewählter Konzentration.

Es enthält Spalte

1. Datum des Versuchstages,
2. Versuchsnummer,
3. Gewicht der Lösung,
4. Wasserwert (bei Tab. I und II jedoch spezifische Wärme des Wassers),
5. Dauer der Heizung in Minuten,
6. aus Beckmann-Thermometer abgelesene Temperatursteigerung,
7. aus Vor-, Nach- und Hauptperiode berechneter Temperaturverlust,
8. Summe aus 6 und 7,
9. mittels Eichtabelle korrigierter Wert aus Spalte 8,
10. Spannung an den Enden des Heizkörpers,
11. Stromstärke,
12. spezifische Wärme der Lösung (bei Tab. I und II jedoch Wasserwert).

Die Tabellen enthalten die Zahlenwerte von 84 Versuchen; hiervon sind 22 Wasserwertbestimmungen und 62 Bestimmungen der spezifischen Wärme.

Tabelle I. Wasserwert. Heizkörper I.

Datum	Nr.	Versuchstemperatur	Gewicht des Wassers	Spez. Wärme des Wassers	Min. Heiz.	Gemess. Temperatursteig.	Gerechn Temperaturverlust	Gerechn. Temperatursteig.	Mit Eichkorrektur	Volt	Amp.	Wasserwert
9. VII.	1.	22,5	599,7	0,9993	7	5,124	0,269	5,393	5,440	115,25	0,3000	38,8
1906	2.	24,4	598,4	0,9992	7	5,040	0,361	5,401	5,448	115,11	0,3000	38,4
	3.	25,9	597,5	0,9993	8	5,690	0,548	6,238	6,295	114,94	0,2998	30,4
	4.	29,1	596,8	0,9994	7	4,732	0,658	5,390	5,443	115,11	0,3000	40,1
10. VII.	1.	1,6	599,7	1,0048	9	2,198	0,252	2,450	2,450	72,90	0,1650	31,0
1906	2.	2,1	598,7	1,0036	13	3,105	0,397	3,502	3,506	72,48	0,1636	29,7
16. VII.	3.	5,9	599,6	1,0021	7	4,503	0,516	5,018	5,022	111,07	0,2876	37,7
1906	4.	5,5	598,5	1,0023	8	5,550	0,322	5,872	5,880	112,00	0,2900	33,8
	5.	10,0	599,0	1,0009	8	5,350	0,551	5,901	5,922	112,29	0,2911	33,8
18. VII.	1.	39,5	598,6	1,0011	7	4,746	0,250	4,996	5,065	112,12	0,2906	46,4
1906	2.	39,2	596,8	1,0011	7	4,724	0,269	4,993	5,062	111,03	0,2883	37,3
	3.	42,7	596,1	1,0019	7	4,570	0,512	5,082	5,160	112,20	0,2906	38,2

Tabelle II. Wasserwert. Heizkörper II.

Datum	Nr.	Versuchstemperatur	Gewicht des Wassers	Spez. Wärme des Wassers	Min. Heiz.	Gemess. Temperatursteig.	Temperaturverlust	Gerechn. Temperatursteig.	Mit Eichkorrektur	Volt	Amp.	Wasserwert
14. III.	1.	+ 41,1	598,3	0,9999	7	4,430	0,671	5,101	5,170	109,93	0,3004	42,9
1907	2.	+ 40,1	595,5	0,9998	8	5,135	0,657	5,792	5,856	109,76	0,3000	49,7
	3.	+ 44,1	594,8	1,0000	8	4,728	0,969	5,697	5,770	109,71	0,3000	59,6
15. III.	1.	+ 36,9	598,2	0,9997	7	4,490	0,451	4,941	5,990	108,67	0,2974	52,1
1907	2.	+ 40,4	597,7	0,9998	8	4,908	0,802	5,710	5,772	109,33	0,2996	53,5
	3.	+ 40,7	595,1	0,9999	8	5,165	0,574	5,739	5,806	109,28	0,2997	52,2
31. III.	1.	+ 3,6	598,7	1,0032	6	4,762	0,136	4,898	4,905	114,83	0,3202	44,3
1907	2.	+ 7,9	598,6	1,0015	7	5,058	0,391	5,449	5,462	112,51	0,3117	45,0
	3.	+ 7,4	598,4	1,0017	7	5,080	0,360	5,440	5,456	112,50	0,3120	46,4
	4.	+ 12,4	598,3	1,0004	8	5,592	0,603	6,195	6,215	112,44	0,3116	48,2

Tabelle III. 25proz. NaCl-Lösung. Heizkörper I.

25. X.	1.	— 5,2	713,4	31,8	7	4,811	0,643	5,454	5,442	111,46	0,2900	0,791
1906	2.	— 4,6	713,3	31,9	6	4,220	0,603	4,823	4,818	112,55	0,2942	0,784
	3.	— 4,3	713,2	32,0	7	5,037	0,568	5,605	5,600	112,51	0,2943	0,787
	4.	— 4,1	713,1	32,0	7	5,110	0,484	5,594	5,590	112,34	0,2940	0,786
26. X.	1.	+ 18,5	713,7	35,8	6	4,451	0,254	4,705	4,730	112,30	0,2942	0,793
1906	2.	+ 19,4	713,3	36,0	6	4,385	0,274	4,659	4,690	111,83	0,2925	0,792
	3.	+ 23,2	713,2	37,0	7	4,840	0,543	5,383	5,430	111,57	0,2910	0,790
	4.	+ 26,2	713,1	37,8	8	5,400	0,803	6,203	6,260	112,15	0,2933	0,793

Tabelle IV. 22,4proz. NaCl-Lösung. Heizkörper II.

5. IV.	1.	+ 36,4	701,5	51,0	6	4,475	0,400	4,875	4,932	112,38	0,3135	0,803
1907	2.	+ 40,0	701,0	51,8	7	4,921	0,751	5,672	5,752	112,37	0,3133	0,803
29. III.	1.	— 6,1	701,4	44,0	6	4,677	0,273	4,950	4,930	111,37	0,3092	0,794
1907	2.	— 6,1	701,2	44,0	6	4,732	0,199	4,931	4,911	111,20	0,3088	0,795
	3.	— 2,3	701,1	44,3	6	4,544	0,366	4,910	4,910	111,20	0,3088	0,795
2. IV.	1.	+ 13,7	701,7	47,0	6	4,735	0,223	4,958	4,980	111,25	0,3123	0,797
1907	2.	+ 17,6	701,2	47,5	7	5,238	0,498	5,736	5,762	111,21	0,3120	0,802
	3.	+ 18,0	700,7	47,8	7	5,246	0,522	5,768	5,805	112,23	0,3123	0,797
	4.	+ 21,2	700,6	48,2	7	5,033	0,711	5,744	5,795	112,26	0,3123	0,798

Tabelle V. 20,0 proz. Na Cl-Lösung. Heizkörper I.

Datum	Nr.	Versuchstemperatur	Gewicht der Lösung	Wasserwert	Min. Heiz.	Gemess. Temperatursteig.	Temperaturverlust	Gerechn. Temperatursteig.	Mit Eichkorrektur	Volt	Amp.	Spez. Wärme
13. IX.	1.	+ 19,0	687,1	36,0	10	4,434	0,230	4,664	4,698	89,83	0,2183	0,818
1906	2.	+ 22,2	686,7	36,8	9	4,131	0,455	4,586	4,625	93,34	0,2298	0,818
	3.	+ 22,2	685,5	36,8	9	4,812	0,436	5,248	5,295	99,25	0,2481	0,822
	4.	+ 26,3	685,2	37,7	8	5,105	0,705	5,810	5,865	109,2	0,2816	0,823
14. IX.	1.	+ 24,0	687,5	37,0	7	4,786	0,286	5,072	5,120	108,9	0,2812	0,822
1906	2.	+ 23,8	686,8	37,0	8	5,385	0,384	5,769	5,820	108,67	0,2804	0,821
	3.	+ 26,9	686,7	37,9	7	4,622	0,544	5,166	5,212	110,00	0,2840	0,821
	4.	+ 29,1	686,5	38,2	7	4,370	0,649	5,019	5,068	108,70	0,2801	0,823
20. IX.	1.	— 10,0	686,4	30,8	6	4,320	0,271	4,591	4,575	109,85	0,2847	0,812
1906												
21. IX.	1.	— 11,4	686,2	30,5	7	5,115	0,230	5,345	5,325	109,71	0,2844	0,812
1906	2.	— 7,1	686,1	31,2	8	5,623	0,417	6,040	6,028	109,70	0,2836	0,817
	3.	— 4,4	686,0	31,8	7	4,808	0,489	5,297	5,291	109,67	0,2836	0,814

Tabelle VI. 16,0 proz. Na Cl-Lösung. Heizkörper II.

2. V.	1.	— 6,2	670,5	43,8	6	4,843	0,205	5,048	5,025	112,57	0,3165	0,844
1907	2.	— 5,4	670,1	44,0	6	4,831	0,168	4,999	4,998	112,03	0,3150	0,841
	3.	+ 0,1	670,0	44,5	7	5,372	0,401	5,773	5,773	111,63	0,3134	0,842
3. V.	1.	+ 13,3	671,6	46,8	6	4.740	0,167	4,907	4,925	111,92	0,3147	0,847
1907	2.	+ 17,5	671,4	47,5	7	5,240	0,446	5,686	5,720	111,93	0,3149	0,851
6. V.	1.	+ 45,0	670,6	52,8	7	5,063	0,474	5,537	5,625	111,60	0,3130	0,851
1907	2.	+ 46,0	670,6	53,0	7	5,473	0,431	5,904	6,000	115,24	0,3269	0,861
	3.	+ 50,1	669,7	53,6	8	5,735	0,936	6,671	6,800	114,45	0,3236	0,854

Tabelle VII. 10 proz. Na Cl-Lösung. Heizkörper II.

4. III.	1.	+ 40,5	642,0	51,8	8	5,167	0,672	5,839	5,920	109,00	0,2946	0,889
1907	2.	+ 43,5	639,5	52,5	8	4,765	1,066	5,831	5,920	108,86	0,2946	0,890
5. III.	1.	+ 13,0	643,6	46,8	6	4,286	0,178	4,464	4,485	108,77	0,2945	0,882
1907	2.	+ 15,0	643,5	47,2	7	4,766	0,386	5,152	5,180	108,53	0,2933	0,889
	3.	+ 14,8	642,7	47,2	7	4,812	0,344	5,156	5,182	108,63	0,2942	0,890
	4.	+ 18,5	642,5	47,8	8	5,273	0,559	5,832	5,870	108,43	0,2933	0,892
11. III.	1.	+ 38,3	643,1	51,5	7	4,568	0,647	5,215	5,288	110,07	0,2997	0,894
1907	2.	+ 38,0	640,6	51,2	7	4,793	0,444	5,237	5,308	109,89	0,2993	0,891
	3.	+ 41,6	640,0	52,0	7	4,442	0,775	5,217	5,287	109,86	0,2991	0,894
27. III.	1.	— 1,5	642,8	44,5	7	5,300	0,393	5,693	5,693	111,77	0,3096	0,880
1907	2.	+ 2,1	642,5	45,0	7	5,021	0,654	5,675	5,713	111,70	0,3096	0,881
	3.	— 1,7	642,5	44,5	7	5,393	0,340	5,733	5,733	111,73	0,3100	0,874
	4.	+ 3,4	642,5	45,2	7	5,142	0,533	5,675	5,676	111,69	0,3097	0,882

Tabelle VIII. 4,7 proz. NaCl-Lösung. Heizkörper II.

Datum	Nr.	Versuchstemperatur	Gewicht der Lösung	Wasserwert	Min. Heiz.	Gemess. Temperatursteig.	Temperaturverlust	Gerechn. Temperatursteig.	Mit Eichkorrektur	Volt	Amp.	Spez. Wärme
8. V.	1.	+ 45,5	618,4	52,8	7	4,672	0,593	5,265	5,350	110,40	0,3098	0,952
1907	2.	+ 48,3	617,6	53,5	8	4,988	1,022	6,010	6,110	110,43	0,3097	0,953
8. V.	1.	+ 20,2	619,5	48,0	7	4,994	0,351	5,345	5,380	110,16	0,3090	0,948
1907	2.	+ 25,3	619,1	49,0	8	5,287	0,825	6,112	6,160	110,16	0,3086	0,944
10. V.	1.	+ 3,9	619,5	45,2	7	4,800	0,222	5,022	5,030	106,26	0,2950	0,937
1907	2.	+ 8,0	619,3	45,8	8	5,178	0,511	5,689	5,710	106,19	0,2946	0,941
	3.	+ 10,5	617,9	46,2	7	5,220	0,577	5,797	5,820	113,60	0,2803	0,941

Tabelle IX. 2,1 proz. NaCl-Lösung. Heizkörper II.

Datum	Nr.	Versuchstemperatur	Gewicht der Lösung	Wasserwert	Min. Heiz.	Gemess. Temperatursteig.	Temperaturverlust	Gerechn. Temperatursteig.	Mit Eichkorrektur	Volt	Amp.	Spez. Wärme
13. V.	1.	+ 46,6	606,0	53,0	7	4,918	0,666	5,584	5,670	114,04	0,3220	0,985
1907	2.	+ 50,0	605,1	53,8	8	5,265	1,051	6,316	6,407	113,24	0,3194	0,981
	3.	+ 24,4	606,7	49,0	7	5,435	0,382	5,817	5,866	114,73	0,3251	0,972
15. V.	1.	+ 4,1	607,2	45,2	6	4,613	0,167	4,780	4,788	111,77	0,3149	0,967
1907	2.	+ 7,9	606,5	45,8	6	4,363	0,309	4,672	4,690	111,08	0,3117	0,972

Tabelle X.

Spezifische Wärme von NaCl-Lösungen.

Prozent der Lösung	— 20°	— 10°	0°	+ 10°	+ 20°	+ 30°	+ 40°	+ 50°	+ 60°
0			1,006	1,002	0,999	0,998	0,999	1,001	1,003
2			0,966	0,969	0,973	0,977	0,980	0,983	0,986
4			0,944	0,947	0,951	0,955	0,958	0,961	0,964
6			0,923	0,927	0,930	0,933	0,936	0,939	0,942
8			0,904	0,907	0,910	0,913	0,916	0,919	0,922
10			0,885	0,889	0,892	0,895	0,898	0,901	0,903
12			0,869	0,872	0,875	0,878	0,880	0,883	0,885
14		0,851	0,854	0,857	0,860	0,862	0,864	0,867	0,870
16		0,838	0,840	0,843	0,845	0,848	0,850	0,853	0,855
18		0,825	0,827	0,830	0,832	0,834	0,836	0,839	0,841
20		0,812	0,814	0,816	0,818	0,821	0,823	0,824	0,827
22	0,795	0,798	0,801	0,804	0,806	0,808	0,810	0,812	0,814
24		0,787	0,789	0,791	0,793	0,795	0,797	0,799	0,801
26		0,776	0,778	0,780	0,781	0,783	0,785	0,787	0,788

Einen Überblick über die Versuchswerte geben Fig. 2, 3 und 4. In Fig. 2 sind als Abscissen die Temperaturen in ^{0}C, als Ordinaten die spezifischen Wärmen aufgetragen. Die Konzentrationen der Lösungen erscheinen dann als Scharen von Linien.

Es ergab sich, daß die spezifische Wärme einer Chlornatriumlösung bestimmter Konzentration mit zunehmender Temperatur geradlinig wächst und daß diese Zunahme mit steigender Konzentration abnimmt. Mit Hilfe der Fig. 3, welche den Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme und Konzentration bei 18^0 darstellt, wurden alsdann die Geraden in Fig. 2 untereinander zum Ausgleich gebracht, und zwar wurden die Korrekturen nicht in Richtung der spezifischen Wärme, sondern in Richtung der Konzentration angebracht, da sich hierdurch die Parallelverschiebung der Geraden in Fig. 2 vermeiden ließ. Die eingeklammerten Zahlen in Fig. 2 bedeuten die noch nicht korrigierten Konzentrationen.

Die in Fig. 2 und 4 punktiert gezeichneten Gebiete stellen extrapolierte Werte dar und dürfen deshalb nur mit gewisser Vorsicht benutzt werden.

Zum Schlusse wurde noch in Fig. 2 das Gebiet der Lösung nach allen Seiten hin abgegrenzt.

Die Bedeutung der Grenzkurven erkennt man am besten aus Fig. 5,[1]) in welcher die Temperaturen als Abscissen, die Konzentrationen der NaCl-Lösungen als Ordinaten aufgetragen sind. *CD* stellt die Löslichkeits- oder Sättigungskurve dar, *BC* die Siedepunktskurve und *AD* die Eiskurve[2]). *D* ist dann der kryohydratische Punkt.

In Fig. 2 ist demgemäß *AB* die spezifische Wärme des reinen Wassers, und zwar nach einer Kurve, die Herr Prof. Ebert aus den wahrscheinlichsten Versuchswerten zusammengestellt hat[3]),

AD	die	Abbildung	der Eiskurve,
D	»	»	des kryohydratischen Punktes,
CD	»	»	der Löslichkeitskurve und
BC	»	»	der Siedepunktskurve.

Aus Fig. 2 und 4 wurde eine Gleichung aufgestellt, welche die Beziehung zwischen der spezifischen Wärme C, der Konzentration k und der Temperatur t wiedergibt. Die Gleichung gilt nur für Konzentrationen über 2 % und ist für Temperaturen über 60^0 infolge der Extrapolation unsicher.

Die Gleichung lautet:

$$C = \frac{32{,}5 - 0{,}558\,k}{100\,000} \cdot t + \frac{29{,}80}{49{,}10 + k} + 0{,}381. \quad \ldots \quad 1)$$

Ihre Ableitung ist S. 14 u. 15 angegeben.

Eine besondere Beachtung verdient noch der Übergang von Lösungen geringer Konzentration zu reinem Wasser. Extrapoliert man die Kurven der spezifischen Wärme von hohen Konzentrationen nach niederen Konzentrationen bis zu reinem Wasser, so sollte sich die Kurve *AB* ergeben, welche den Verlauf der spezifischen Wärme des Wassers vorstellt; statt dessen erhält man die Ge-

[1]) Die Daten sind dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein, 2. Aufl., S. 180 und 556, entnommen.

[2]) Vgl. S. 19.

[3]) Vorlesungen an der Technischen Hochschule München.

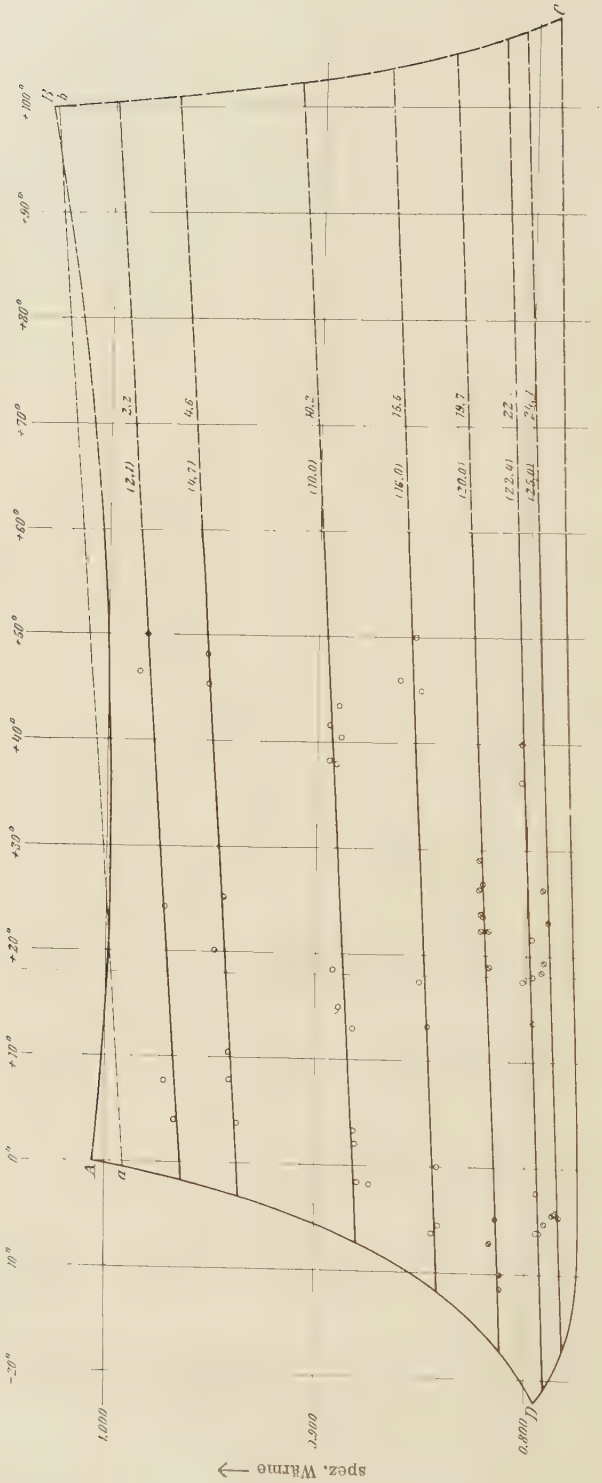

Fig. 2. Spezifische Wärme der NaCl-Lösungen.

rade ab[1]). Es zeigt sich also hier ein unregelmäßiger Übergang von Lösungen zu reinem Wasser. Diese Erscheinung wird verständlich, wenn man den Zusammenhang zwischen Temperatur und spezifischer Wärme bei der Salzlösung

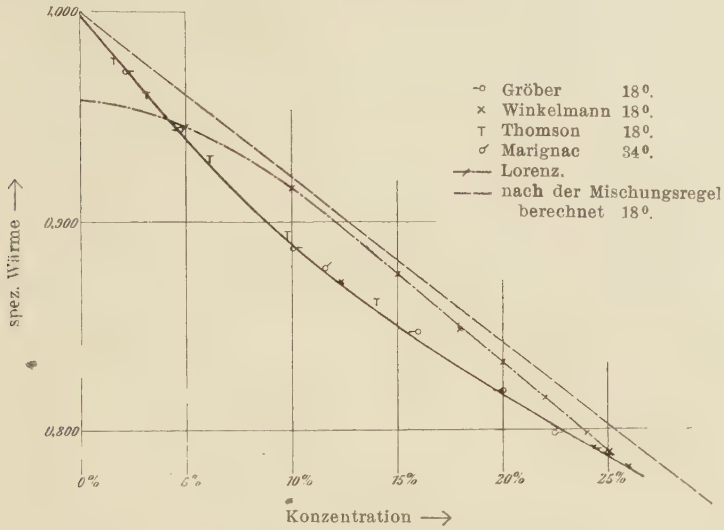

Fig. 3. Spezifische Wärme der NaCl-Lösungen bei + 18° C.

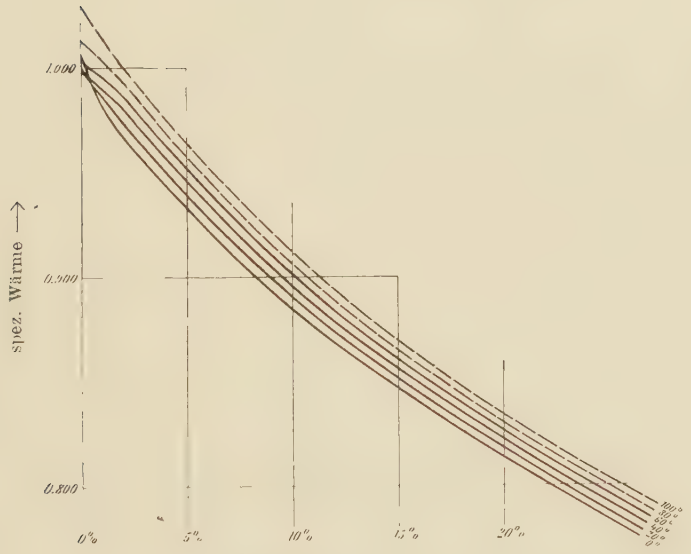

Fig. 4. Spezifische Wärme der NaCl-Lösungen.

als den normalen und gesetzmäßigen Fall betrachtet und dem Wasser auch in dieser Hinsicht jene Ausnahmestellung einräumt, die es bezüglich mancher anderer physikalischen Eigenschaften[2]) bereits einnimmt.

[1]) Die gleiche Gerade erhält man auch, wenn man in Gleichung (4) $k = 0$ setzt.

[2]) Ein vollkommen ähnliches Bild wie Fig. 2, S. 12 erhält man, wenn man das spezifische Volumen einer NaCl-Lösung (vgl. Landolt-Börnstein, S. 322) in seiner Abhängigkeit von der Temperatur aufträgt. Das Minimum bei $+4°$ rückt mit zunehmender Konzentration nach geringeren Temperaturen und ist bei wenigen Prozenten Salzgehalt bereits verschwunden. Der Verlauf der Kurven ist geradlinig geworden.

D. Vergleich der erhaltenen Zahlenwerte mit früheren Bestimmungen.

1. Die spezifische Wärme abhängig von der Konzentration.

Fig. 3 und 4 zeigen diesen Zusammenhang. Faßt man die Kurve auf als eine gleichzeitige Hyperbel mit rechtwinkelig sich schneidenden Asymptoten und parallel hierzu liegenden Achsen, so wird die Kurve durch die Gleichung:

$$C_{(t=0)} = \frac{29{,}80}{49{,}10 + k} + 0{,}381 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 4\,a)$$

dargestellt, wobei $C_{(t=0)}$ die spezifische Wärme bei 0^0 C und k die Konzentration ist. Eine Prüfung der experimentell gefundenen Werte hinsichtlich ihrer Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Arbeiten zeigt, daß die Versuchswerte bei $+18^0$ mit den Werten von Thomsen[1]) und Winkelmann[2]) voll-

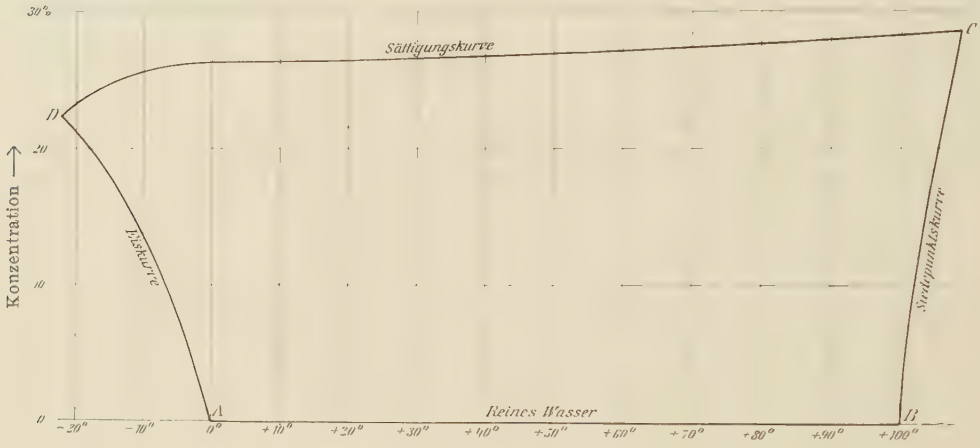

Fig. 5.

kommen übereinstimmen. Der eingezeichnete Wert von Marignac[3]) liegt in Anbetracht seiner höheren Versuchstemperatur von $+34^0$ etwas zu tief. Einen vollkommen abweichenden Verlauf zeigt die Kurve, welche nach einer Tabelle von Lorenz[4]) aufgestellt ist. Sie ergibt z. B. für die Konzentration 0%, die spezifische Wärme 0,95 statt 1,006. Die Zahlenwerte sind, wie in einer Fußnote von Lorenz angegeben, dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein entnommen. Die Abweichungen der Lorenzschen Werte von allen übrigen dürften sich darauf zurückführen lassen, daß sie den Tabellen ohne Berücksichtigung der Versuchstemperaturen entnommen sind. Nimmt man die durchschnittliche Temperatur der Salzlösung einer Kälteanlage zu 5^0 an, so sind die spezifischen Wärmen bei einer bis zu 50^0 zu hohen Temperatur angegeben. Es ergeben sich hieraus Fehler bis zu $3\,1/2\,\%$ im Maximum. Die Versuche von Teudt[5]) liegen, wie Fig. 6 zeigt, um $1\,1/2$ bis $2\,\%$ höher als die Werte der vorliegenden Arbeit. Auf diesen Umstand wird später (S. 15 und 16) noch näher eingegangen werden.

[1]) J. Thomsen, Pogg. Ann. Bd. 142, S. 337 1871.
[2]) A. Winkelmann. Wiedemanns Ann. Bd. 149, S. 1. 1873.
[3]) Marignac, Arch. sc. phys. Bd. 55, S. 113. 1876.
[4]) H. Lorenz, Neuere Kühlmaschinen. 3. Aufl. S. 191. 1901.
[5]) H. Teudt, Sitzungsberichte der Phys.-med. Sozietät Erlangen. Heft 31. 1899.

2. Die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme mit der Temperatur.

(Vgl. Fig. 2.) Mit der Temperatur wächst die spezifische Wärme, wie bereits früher erwähnt geradlinig. Stellt man die Gleichung dieser Geraden in der Form $y = a + b\,x$ auf, so ist b die Tangente des Neigungswinkels der Geraden und a ihr Abschnitt auf der Ordinatenachse, also $C_{(t=0)}$. b ergibt sich in seiner Abhängigkeit von der Konzentration aus der Zeichnung zu

$$\frac{32{,}5 - 0{,}558\,k}{100\,000} = b \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4\,\text{b})$$

Auf Grund dieser und der früher erwähnten Gesetzmäßigkeit (4 a) wurde die auf S. 11 erwähnte Gleichung 4 aufgestellt, welche die Werte bis auf etwa 3 pro Mille genau wiedergibt.

Experimentelle Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Temperatur und spezifischer Wärme liegen, soweit dem Verfasser bekannt, nur von

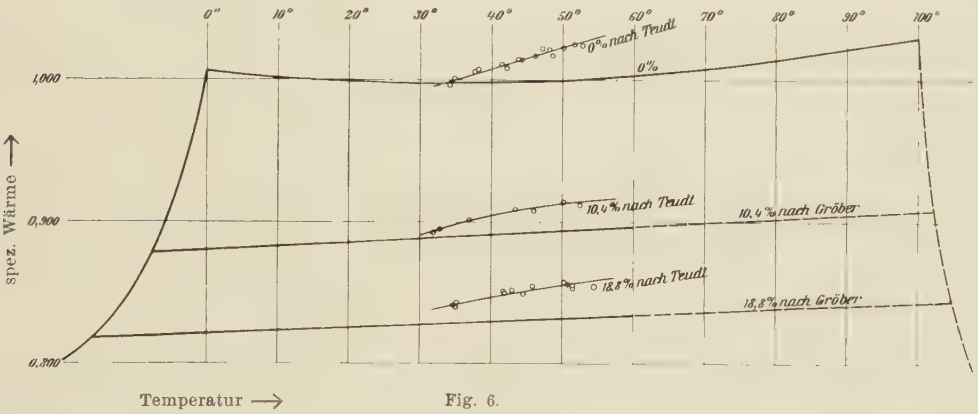

Fig. 6.

Teudt vor (s. S. 28). Der Zweck der Arbeit von Teudt war, möglicherweise vorhandene Unstetigkeiten in dieser Beziehung zu finden, und daraus auf molekulare Umlagerungen im Gefüge der Lösungen (z. B. Hydratbildung) schließen zu können. Ändert nämlich ein Körper seinen molekularen Aufbau, so muß sich notwendigerweise bei dieser Temperatur auch die spezifische Wärme sprungweise ändern.

Die angewandte Methode war die Mischungsmethode. Aus verschiedenen Gründen bestimmte Teudt zuerst die spezifische Wärme des reinen Wassers mit seiner Versuchsanordnung und fand hierbei Werte, welche gegen die als wahrscheinlich zu bezeichnenden Werte früherer Arbeiten als zu groß bezeichnet werden dürfen (vgl. Fig. 6). Ebenso liegen auch die Werte für die Salzlösungen höher als die bisher gemessenen. Für die Beurteilung der Ergebnisse war es ferner ungünstig, daß die Mischungsmethode nur Mittelwerte auf großen Temperaturbereichen ergibt, wodurch auch die mittlere Versuchstemperatur nur innerhalb geringer Grenzen verändert werden kann. Bei den Teudtschen Versuchen war das Temperaturbereich für dessen Mittelwert die spezifische Wärme bestimmt wurde, 33 bis 70°; dabei konnte die mittlere Versuchstemperatur variert werden um 19,8° bei der 18,8 proz. Na Cl-Lösung und um 20,7° bei der 10,4 proz. Lösung. In der vorliegenden Arbeit ist das Temperaturbereich eines

Versuches ca. 5° und die Veränderlichkeit der mittleren Versuchstemperatur bis zu 60°, wodurch ein genaueres Verfolgen des Verlaufes der spezifischen Wärme ermöglicht wird.

E. Physikalische Erwägungen über die Ergebnisse.

Betrachtet man die Lösungen als rein physikalische Gemische, so ist zu erwarten, daß die spezifische Wärme eine additive Eigenschaft der Komponenten ist und die Mischungsregel

$$C = \frac{M \cdot c_f + n \cdot m \cdot c_L}{M + n \cdot m} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 5)$$

den richtigen Wert für die spezifische Wärme angibt. In obiger Gleichung stellt C die spezifische Wärme der Lösung, c_f des festen Salzes, c_L des Lösungsmittels vor, ferner M das Molekulargewicht des Salzes, m das Molekulargewicht des Lösungsmittels und n die Anzahl von Gramm-Molekeln Lösungsmittel, die auf eine Gramm-Molekel Salz kommen. Diese Annahme hat sich in den meisten Fällen als unrichtig erwiesen, da der Versuch nur für wenige Lösungen eine Übereinstimmung mit der Mischungsregel ergab. Durch eine ungemein große Zahl von Versuchen ist im Laufe der letzten Jahrzehnte der Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme und Konzentration bei den verschiedensten gelösten Körpern und den verschiedensten Lösungsmitteln festgelegt worden. Je mehr Zahlenmaterial vorlag, um so verwickelter zeigten sich die Verhältnisse, und um so mehr Abweichungen von den möglichen Regeln störten die Übersicht.

Im allgemeinen kann man annehmen, daß die Lösungen von Nichtelektrolyten, z. B. von Rohrzucker, der Mischungsregel gehorchen, daß dagegen die Lösungen von Elektrolyten, bei denen Dissoziationserscheinungen usw. auftreten, ein abweichendes Verhalten zeigen. Eine genaue Erklärung all dieser Vorgänge ist bis jetzt noch nicht gegeben worden. Eine große Anzahl von Arbeiten befaßt sich mit dem Begriff einer scheinbaren Molekularwärme des gelösten Stoffes unter der Annahme, daß die spezifische Wärme eines Körpers im gelösten Zustand verschieden sei von derjenigen im ungelösten Zustand.

Viele Versuche ergaben jedoch negative Molekularwärmen, so daß dieser Begriff zu keiner leicht faßlichen Vorstellung führte.

Mathias[1]) schlug die rein empirisch gefundene Formel:

$$C = \frac{a + n}{b + n} \cdot c$$

vor; in dieser ist c die spezifische Wärme des Lösungsmittels, n die Zahl der Äquivalente des Lösungsmittels, die auf ein Äquivalent des gelösten Stoffes kommen; a und b sind Konstanten, die für jeden gelösten Stoff durch den Versuch bestimmt werden müssen.

Besondere Beachtung verdient eine Arbeit von Puschl[2]), dessen Theorie durch ein umfangreiches Zahlenmaterial belegt wird. Er beweist zuerst auf Grund der Atomwärmen, daß dem in Hydraten gebundenen Wasser ebenso wie dem Eis die spezifische Wärme 0,5 statt 1,0 zukommt, und nimmt nun an, daß auch in Lösungen ein Teil des Wassers als Hydratwasser fester an die Salzmoleküle gebunden ist und deshalb die spezifische Wärme 0,5 besitzt, während die Hauptmenge des Wassers die gewöhnliche spezifische Wärme 1,0 behält.

[1]) Mathias, Journal d. Phys. (2). Bd. 8, S. 204. 1889. Compt. rend. Bd. 107, S. 524. 1888.

[2]) Puschl, Wiener Berichte, Bd. 109, IIa, S. 981. 1900.

Indem nun Puschl auf die drei Körper, Salz, Hydratwasser und Lösungswasser die Mischungsregel anwendet, kommt er zu guter zahlenmäßiger Übereinstimmung mit den durch Versuch gefundenen Werten.

Des weiteren ist hier eine Arbeit von Tammann[1]) zu erwähnen. Tammann bespricht die Ausdehnungsverhältnisse des Wassers unter hohem Druck und der wässerigen Lösungen unter Atmosphärendruck. Er findet, daß die Lösungen sich ebenso ausdehnen wie Wasser, das einem sehr hohen äußeren Druck unterworfen ist. Als diesen hohen bei den Lösungen wirkenden Druck findet Tammann den erhöhten Binnendruck der Lösungen. Die Tatsache, daß Lösungen eine anormal niedere spezifische Wärme besitzen, und daß die spezifische Wärme des reinen Wassers bei hohem, äußeren Druck ebenfalls kleiner wird, veranlaßte ihn auch hier, den Binnendruck als wirkende Ursache anzunehmen. Die zahlenmäßige Berechnung einer Reihe von Beispielen bestätigte seine Anschauung. Betreffs der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme mit der Temperatur ergab es sich, daß diese Veränderlichkeit für Wasser unter hohem äußeren Druck größer ist als bei Atmosphärendruck, und daß darum auch bei Lösungen eine stärkere Zunahme mit der Temperatur zu erwarten sei.

W. F. Magie[2]) kommt in seiner letzten Arbeit über spezifische Wärmen auf die Beziehung zwischen den molekularen Vorgängen in den Lösungen und den spezifischen Wärmen derselben zu sprechen. Er führt folgende Formel an:

$$H = W \cdot N + A + Bp,$$

in welcher H die spezifische Wärme, N die Anzahl Gramm-Moleküle Wasser auf ein Gramm-Molekül Salz und p den Dissoziationsgrad der Lösung darstellt. W, A und B sind Konstanten. Der Formel liegt die Anschauung zugrunde, daß sich die Wassermoleküle als Molekülgruppen um die nicht dissoziierten Salzmoleküle und um die freien Ionen sammeln. Die spezifische Wärme der Lösung stellt die Wärmesumme dar aus der Wärme der nicht gebundenen Wassermoleküle, der nicht dissoziierten und der dissoziierten Salzmoleküle mit dem an sie gebundenen Wasser. Er findet ebenfalls durch Beispiele seine Theorie bestätigt.

In einer elektrolytischen Lösung befindet sich ein Teil der Salzmolekeln im dissoziierten, ein Teil im nicht dissoziierten Zustand. Ein Teil des Wassers ist als Hydratwasser an die freien Ionen oder an die nicht dissozierten Salzmoleküle gebunden. Der Rest des Wassers ist gewöhnliches Lösungswasser. Erwärmt man nun eine Salzlösung, so ist die Temperatur der nicht dissozierten Salzmolekeln, der freien Ionen, des Hydratwassers und des unveränderten Wassers zu erhöhen; außerdem wird noch eine bestimmte Energie als Dissoziations- und Hydratationsarbeit aufzuwenden sein, da sich voraussichtlich Dissoziations- und Hydratationsgrad mit der Temperatur ändern werden, sodaß also die Verhältnisse noch verwickelter zu sein scheinen, als sie in den Theorien von Puschl, Tammann und Magie angegeben sind. Daß die Zahlenergebnisse in allen drei Fällen mit der Erfahrung übereinstimmen, könnte darauf zurückgeführt werden, daß die Abweichungen der spezifischen Wärme von der Mischungsregel überhaupt nur wenige Prozente betragen, so daß jede Korrektur, die ungefähr richtig ist, in das Bereich der Versuchsgenauigkeit führt.

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. 18, S. 625, 1895 sowie in: Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Verlag Leop. Voß. 1907.

[2]) Magie W. F.: Spezifische Wärme von Lösungen. Phy. Rev. Bd. 25, S. 171. 1907

F. Vereinfachter Versuchsapparat für Untersuchungen in technischen Betrieben.

Bei allen Untersuchungen von ausgeführten Kälteanlagen wird die gelieferte Kälteleistung durch die in der strömenden Salzlösung fortgeschaffte Kälte gemessen. Man bestimmt die stündlich den Verdampfer durchströmende Salzlösung, die Temperatur der Sole am Ein- und Austrittsstutzen des Verdampfers und kann dann mit Hilfe der spezifischen Wärme der Lösung die Kälteleistung berechnen. Für besonders genaue Messungen genügt es nun nicht,

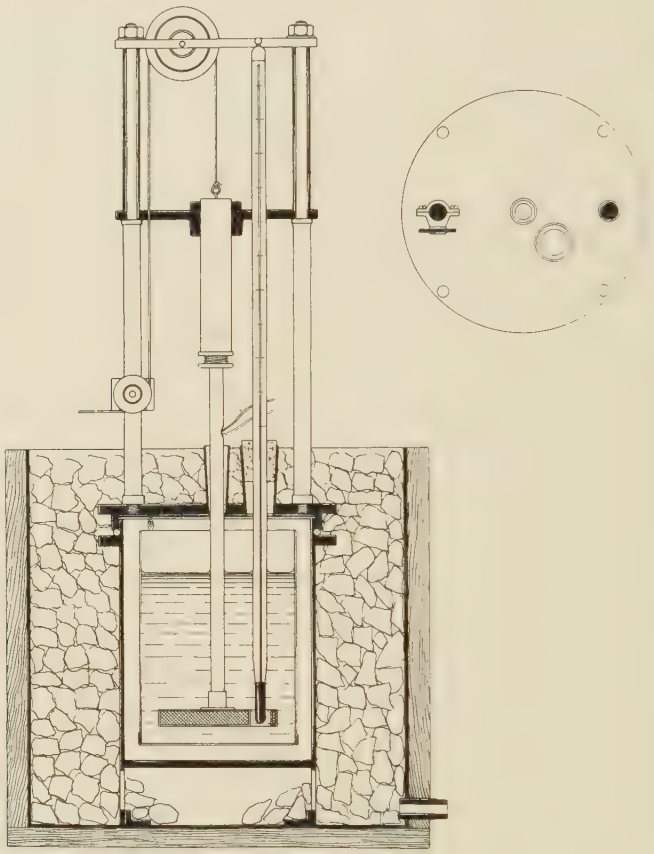

Fig. 7.

durch Aräometer das spezifische Gewicht und damit die Konzentration der Lösung zu bestimmen und dann aus den vorstehenden Tabellen die spezifische Wärme zu entnehmen, sondern man soll wegen der möglichen Verunreinigungen der Lösung die spezifische Wärme wenn möglich durch den Versuch bestimmen.

Zu diesem Zweck wurde der Versuchsapparat so umgeändert, daß er leicht zu befördern und bequem zu handhaben ist. Fig. 7 stellt diesen neuen Apparat dar[1]). Der Glühlampenheizkörper wurde ersetzt durch einen Draht-

[1]) Ein solcher Apparat wurde der Firma M. Sendtner, Werkstätten für Präzisionsmechanik in München, in Auftrag gegeben. Herr Dipl.-Ing. Alb. Sendtner hatte die Güte, mir einige Ratschläge zu erteilen, die vom Standpunkt der Feinmechanik zu beachten sind.

heizkörper, ähnlich dem in Fig. 9 dargestellten Heizkörper. Die Salzlösung im Glasgefäße *C* (Fig. 1) wurde fortgelassen, da sie sich als nicht unbedingt nötig erwies. Ferner soll statt der zwei Thermometer (Beckmann-Thermometer und gewöhnliches Thermometer) nur mehr eines verwendet werden, mit einem Temperaturbereich von 0^0 bis $+10^0$, einem Gradwert von etwa 2 cm und einer Teilung in Zwanzigstel-Grad. Als Antrieb des Rührers ist ein Uhrwerk gedacht. Die Ausführung der Versuche erfolgt in der Weise, wie sie auf S. 4ff. beschrieben wurde. An der Hand einer kleinen, dem Apparat beizugebenden Druckschrift ist es dann jederzeit möglich, ohne besondere Vorkenntnisse die Untersuchung an beliebigem Orte vorzunehmen.

II. Teil.

Die Schmelzwärme der Kryohydrate.

Unter Kryohydraten versteht man, wie bereits früher erwähnt, gefrorene Salzlösungen einer bestimmten Konzentration. Zur Erläuterung diene untenstehende Fig. 8, in welcher als Abscissen die Temperaturen, als Ordinaten die Konzentrationen einer Salzlösung aufgetragen sind.

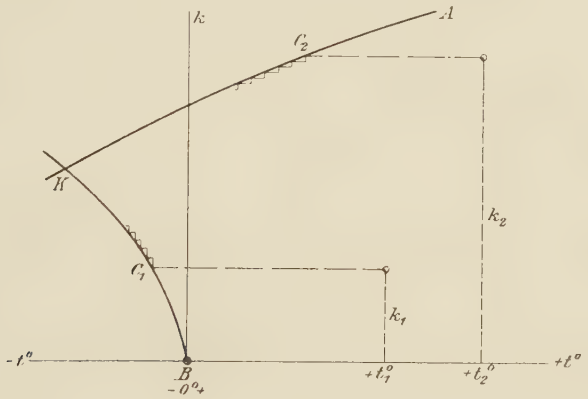

Fig. 8.

Es stellt dann *AK* die Löslichkeitskurve und *BK* die Eiskurve dar. Denkt man sich eine Lösung von der sehr kleinen Konzentration k_1 und der Temperatur t_1 abgekühlt bis zum Punkt C_1, so wird die Ausscheidung von Eis beginnen. Hierdurch wird die Lösung konzentrierter, und es ist möglich, sie weiter abzukühlen bis neue Eisabscheidung eintritt. Dieses Spiel wiederholt sich in unendlich kleinen Abstufungen, d. h. der Punkt C_1 wandert auf der Kurve *BK* fort bis er in *K* zum Schnitt mit der Löslichkeitskurve kommt. Dann frieren aus der Lösung Eis und Salz in konstantem Verhältnis als einheitlicher Körper aus. Während der ganzen Dauer des Ausfrierens bleiben Temperatur und Konzentration konstant; erst wenn die ganze Masse in den festen Aggregatzustand

übergegangen ist, sinkt die Temperatur weiter. In ähnlicher Weise verhält sich eine Lösung von der hohen Konzentration k_2, wenn man sie abkühlt; es scheidet sich dann im Punkte C_2 Salz aus. und der Punkt C_2 wandert bei weiterer Abkühlung auf der Löslichkeitskurve wiederum bis nach K. Stellt man die Lösung in genau kryohydratischer Konzentration her, so wird sie sich wie eine einheitliche Flüssigkeit verhalten, also bei einer ganz bestimmten Temperatur zu einer homogenen Masse erstarren, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. Die hierbei frei werdende Wärme oder die beim Schmelzen wieder gebundene Wärme wird die Schmelzwärme des Kryohydrates genannt.

Guthrie, welcher als erster im Jahre 1875 die Kryohydrate eingehender untersuchte, hielt sie für chemische Verbindungen, welche Anschauung lange Zeit als die richtige anerkannt wurde[1]).

Erst Pfaundler bezweifelte die chemische Natur dieser Verbindungen von Salz und Eis, und Offer sowie Bogorodskiy und Ponsot erbrachten den Beweis für die Richtigkeit der Pfaundler'schen Bedenken. Insbesondere haben die zu gleicher Zeit ausgeführten mikroskopischen Untersuchungen der beiden letzteren Forscher ergeben, daß in den Kryohydraten die Salzkristalle getrennt neben den Eiskristallen liegen, daß also diese Körper keine chemischen Verbindungen, sondern physikalische Gemische sind.

Wie schon in der Einleitung erwähnt ist, finden diese Kryohydrate in der Kältetechnik zum Aufspeichern von Kälte Verwendung. Die Größe dieser Kältespeicher, d. h. die Menge kryohydratischer Lösung, die für einen bestimmten Zweck nötig ist, hängt von der Schmelzwärme der Kryohydrate ab, und hiermit war die Notwendigkeit gegeben, diese Größe durch den Versuch zu bestimmen.

A. Versuchsmethode und Versuchseinrichtung.

Die Versuche wurden ebenfalls mit elektrischer Heizung vorgenommen, indem einem elektrischen Heizkörper, der in das Kryohydrat eingefroren war, solange Energie zugeführt wurde, bis die ganze Masse zum Schmelzen gebracht war. Da sich bei einigermaßen beträchtlicher Heizung lokale Temperaturverschiedenheiten im Kryohydrat einstellten, so war es nicht möglich, einen einheitlichen Zeitpunkt für Beginn und Ende des Schmelzens festzulegen. Es wurde darum der Versuch mit unterkühltem Kryohydrat begonnen und mit Lösung von höherer Temperatur als der kryohydratischen beendet. Bezeichnet Q die zugeführte Wärme in cal, V die Spannung in Volt, J die Stromstärke in Amp. und z die Dauer der Heizung, so ist

$$Q = 0{,}239 \cdot V \cdot J \cdot z \text{ [cal]}. \qquad \text{(siehe Gleich. 1.)}$$

Diese Wärme wird verwendet:

1. Zur Erwärmung des Kryohydrates bis zur Schmelztemperatur,
2. zum Schmelzen des Kryohydrates,
3. zum Erwärmen der Lösung und
4. zum Erwärmen des Apparates.

Bezeichnet P das Gewicht des Kryohydrates, c_K und c_L die spezifischen Wärmen des Kryohydrates und der Lösung, t_1 und t_2 die Temperaturen zu Be-

[1]) Eine eingehende Besprechung dieser Verhältnisse findet man in: Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. Bd. 2. 2. Hälfte. S. 842.

ginn und Ende des Versuches, t_K die kryohydratische Temperatur, W den Wasserwert des Apparates und X die gesuchte Schmelzwärme, so ist

$$Q = P \cdot c_K \cdot (t_K - t_1) + P \cdot c_L \cdot (t_2 - t_K) + W \cdot 1 \cdot (t_2 - t_1) + P \cdot X \ldots\ldots 6)$$

Die Schmelzwärme wurde im gleichen Apparat, wie er im I. Teil der Arbeit beschrieben ist, bestimmt. Die bedeutend stärkere Heizung erforderte jedoch die Herstellung eines neuen Heizkörpers. Dieser sollte imstande sein, 500 g Eis bei einer vorhandenen Spannung von 110 Volt in 6 Minuten zum Schmelzen zu bringen. (Schmelzwärme des Eises gleich rund 80 cal.) Die nötige Stromstärke berechnet sich dann aus folgender Gleichung zu

$$J = \frac{P \cdot S}{0{,}239 \cdot V \cdot z} = 4{,}23 \text{ Amp.}$$

Erforderlicher Widerstand:

$$w = \frac{110}{4{,}23} = 26 \text{ Ohm.}$$

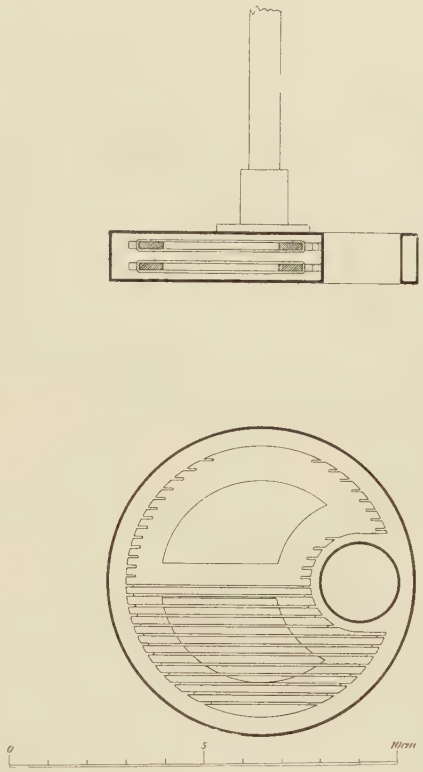

Fig. 9. Elektrischer Heizkörper.

Fig. 9 stellt den Heizkörper in seiner ausgeführten Form dar. Ein sehr dünner Nikelindraht von 15 m Länge und 0,4 mm Stärke wurde auf zwei Schieferplatten aufgewickelt, welche in $^3/_4$ cm Abstand miteinander verschraubt waren. Dieser so gebildete Heizkörper befand sich in einem Kupfergehäuse mit aufgesetztem Hartgummirohr, durch welches die Zuleitungsdrähte geführt waren, und welches dem Heizkörper als Stiel diente. Um den Wärmeübergang von den Heizdrähten nach dem Gehäuse möglichst zu verbessern, wurde der Heizkörper mit Öl gefüllt, und zwar wurde Knochenöl verwendet, da dies als das einzig absolut säurefreie Öl gilt. Die kreisrunde Öffnung im Gehäuse des Heizkörpers umschloß das Thermometerrohr. Um eine Beschädigung des Thermometers beim Einfrieren zu verhindern, wurde dies nicht direkt in die Salzlösung gestellt, sondern in ein enges Thermometerrohr aus dünnem Messingblech, das mit Öl gefüllt war.

B. Ausführung der Versuche.

Der nächstliegende Gedanke, den Heizkörper und das Thermometerrohr in der Lösung einfrieren zu lassen, erwies sich als unausführbar, da die Volumänderungen beim Gefrieren den Heizkörper oder das Kalorimetergefäß beschädigen konnten. Außerdem wirkte der Luftmantel, welcher das Kalorimetergefäß umgab, so gut wärmeisolierend, daß erst nach einigen Tagen die ganze Lösung erstarrt war. Um diese Übelstände zu vermeiden, wurde die Lösung außerhalb des Apparates mittels einer Eis-Kochsalzmischung (Eis-Chlorkalciummischung oder fester Kohlensäure und Alkohol) zum Gefrieren gebracht, das gebildete Kryohydrat gestoßen und nun der Heizkörper im Kalorimetergefäß in das Kryohydrat eingebettet. Zuletzt wurde der ganze Apparat zusammengestellt und einige Stunden dem Temperaturausgleich überlassen. Hierbei war der Zwischen-

raum zwischen den Glasgefäßen C und D mit Kältemischung gefüllt. War die Temperatur im Kryohydrat einige Grade unter den kryohydratischen Punkt gesunken, so war die Gewißheit gegeben, daß die ganze Lösung in den festen Aggregatzustand übergegangen war.

Zu einer beobachteten Zeit wurde die Heizung eingeschaltet und nach Ablauf je einer Minute Temperatur, Spannung und Stromstärke abgelesen. Die Beendigung des Schmelzvorganges konnte durch die zweite Thermometeröffnung im Gefäß B beobachtet werden. War alles Kryohydrat geschmolzen, so wurde der Strom ausgeschaltet und die Temperatur, welche zuerst noch stieg und dann allmählich zu sinken begann, noch 15 Minuten beobachtet. Die Zeit vom Beginn der Heizung bis zum Beginn der Temperatursenkung nach dem Ausschalten galt als Hauptperiode, die folgenden 10 Minuten als Nachperiode.

Zu bemerken ist noch, daß die Temperatur bei allen Versuchen bald nachdem Einschalten des Stromes rasch zu steigen begann, aber nach kurzer Zeit ebenso rasch wieder sank. Es rührte dies daher, daß in nächster Nähe des Heizkörpers sich stark erwärmte Lösung bildete. Sobald diese nach unten einen Abfluß fand, oder sobald aus den höheren Schichten Kryohydratstücke in die Lösung hereinfielen, sank die Temperatur wieder, und der Verlauf war nunmehr ein regelmäßiger. Der Einfluß dieser Störung auf den Wärmeverlust war ein sehr geringer und wurde außerdem in Rechnung gezogen. Nach Schluß des Versuches wurde das Gewicht der Lösung durch Wägung bestimmt.

C. Auswertung und Zusammenfassung der Ergebnisse.

Nach dem unter Versuchsmethode Gesagten ergab sich die Schmelzwärme als Differenz der gesamten zugeführten Wärme und der zur Erwärmung des Systems nötigen Wärme.

1. Die zugeführte Wärme. Die Stromstärke und Spannung wurde mittels der bereits erwähnten Instrumente von Siemens & Halske gemessen. Bei der Stromstärke war eine kleine Korrektur anzubringen, da ein Teil des vom Ampermeter angezeigten Stromes durch das in Nebenschluß gelegte Voltmeter ging, also nicht durch den Heizkörper. Entsprechend dem Widerstand des Heizkörpers zu 25 Ohm und dem Widerstand des Voltmeters zu 13750 Ohm war der Korrektionsfaktor:

$$\frac{13\,750}{13\,750 + 25} = \frac{1375}{1378};$$

2. Die zur Temperaturerhöhung des Systems nötige Wärme, also zur Erwärmung des Kryohydrates bis zur Schmelztemperatur, der Lösung bis zur Endtemperatur und des Apparates von Anfangs- bis Endtemperatur nötige Wärme.

C_K Die spezifische Wärme der Kryohydrate konnte aus den Bestandteilen Eis und Salz berechnet werden, da ja die Kryohydrate rein mechanische Gemenge sind.

C_L Die spezifische Wärme der Lösung wurde aus den Tabellen von Landolt-Börnstein, 3. Aufl., S. 395 ff. bzw. dem I. Teil der vorliegenden Arbeit entnommen.

t_K Die kryohydratische Temperatur ist ebenda S. 517 angegeben.

t_1 Die Temperatur zu Beginn der Hauptperiode konnte am Thermometer direkt abgelesen werden, da Beharrungszustand herrschte.

t_2 Die Temperatur am Ende der Hauptperiode erforderte eine Korrektur infolge des Wärmeaustausches mit der Umgebung. Die Größe dieser Korrektur $\triangle_{II}$ wurde auf folgendem zeichnerischen Wege ermittelt.[1])

Der Temperaturverlust ist proportional der Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Umgebung und proportional der Zeit. Trägt man nun in einem Koordinatensystem die Zeit in Minuten als Abszissen, die Übertemperatur über die Umgebung als Ordinaten auf, so ist der Temperaturverlust proportional der Fläche unter der Temperaturkurve. Bezeichnet F_{II} die zur Hauptperiode gehörige Fläche, F_I die zur Nachperiode gehörige, $\triangle_{II}$ und $\triangle_I$ die Temperatursenkungen, so ist

$$\frac{\triangle_{II}}{\triangle_I} = \frac{F_{II}}{F_I}; \qquad \triangle_{II} = \frac{F_{II}}{F_I} \cdot \triangle_I;$$

die Flächen wurden durch Planimetrieren bestimmt.

Der Wasserwert W setzt sich zusammen aus fünf Bestandteilen, W_1 = Wasserwert des Heizkörpers. Er wurde bestimmt, indem der Heizkörper auf eine hohe Temperatur erwärmt und dann rasch in ein Kalorimeter mit bekanntem Wasserinhalt getaucht wurde. Durch die Temperatursteigerung der Kalorimeterflüssigkeit war die Wärmekapazität des Heizkörpers gegeben. Als Mittelwert aus mehreren Versuchen ergab sich $W_1 = 40{,}5$ g. W_2 der Wasserwert des aus Messing bestehenden und versilberten Kalorimetergefäßes berechnet sich aus Gewicht mal spezifischer Wärme zu

$$137{,}3 \cdot 0{,}091 = 12{,}5,$$

W_3 der Wasserwert des Thermometerrohres

$$2 \cdot 0{,}091 = 0{,}2,$$

W_4 der Wasserwert des Thermometers[2])

$$1 \cdot 0{,}47 = 0{,}5,$$

W_5 der Wasserwert des Paraffinöls im Thermometerrohr

$$2 \cdot 0{,}5 = 1{,}3.$$

Der gesamte Wasserwert des Apparates ergibt sich daraus zu 55 g.

Somit sind alle in Gleichung 6 angeführten Größen mit Ausnahme der Schmelzwärme X gegeben.

X erhält man in Cal pro 1 g Kryohydrat oder
in Cal pro 1 kg Kryohydrat.

In der Tabelle XI sind die Zahlenwerte der Versuche zusammengestellt und in der Tabelle XII die Ergebnisse in kürzerer und übersichtlicher Weise nochmals wiedergegeben. Betreffs der Zahlen der letzten Vertikalreihe vgl. S. 28 ff.

D. Berechnung der Schmelzwärme der Kryohydrate.

Die Formel, welche die Schmelzwärme der Kryohydrate zu berechnen gestattet, soll mit Hilfe eines thermodynamischen Kreisprozesses abgeleitet werden.

Zustand I. Den Ausgangszustand bilden Wasser und Salz von je 0^0 und einem Gewichtsverhältnis k, welches der kryohydratischen Konzentration entspricht. Die beiden Körper befinden sich im ungelösten Zustand. Das Gewicht beider betrage G kg.

$$G \cdot (1 - k) \text{ [kg Wasser]}; \quad G \cdot k \text{ [kg Salz]}.$$

[1]) Gramberg, Z. d. V. d. I. 1907. S. 262.

[2]) Ostwald-Luther. Physiko-chemische Messungen. 2. Aufl. S. 192.

Tabelle XI. Tabelle der Versuche.

	Gew. d. Kryohydrate g	Zugeführte Wärme cal	Verwend. z. Erwärm. von: 1. Kryohydr.	2. Lösung	3. Apparat	Summe aus 1., 2. u. 3.	Verwendet z. Schmelzen cal	Schmelzwärme cal/g
Eis	415,0	39 000	105	4750	644	5500	33 500	80,75
KNO_3	470,0	44 100	980	4540	836	6360	37 740	80,3
»	411,4	40 000	590	5080	920	6590	33 410	81,2
NH_4Cl	344,0	33 800	127	6520	1350	8000	25 800	75,0
KCl	542,6	44 460	360	4670	680	5710	38 750	71,4
»	573,0	48 900	650	6700	960	8310	40 590	70,9
NaCl	336,2	24 400	44	4480	950	5470	18 930	56,4
$NaNO_3$	372,3	22 280	—	735	149	884	21 400	57,5
NH_4NO_3	442,0	35 600	250	4320	830	5400	30 200	68,4
Na_2CO_3	414,3	39 810	240	6520	1020	7780	32 030	77,3
»	409,7	37 100	1580	3060	890	5530	31 570	77,1
Na_2SO_4	446,8	44 630	180	8240	1120	9540	35 090	78,7
»	365,4	36 980	1340	4670	1150	7160	29 820	81,6
$CuSO_4$	449,6	38 970	1690	5190	1170	8050	30 920	68,8
»	373,5	31 340	530	4080	860	5470	25 870	69,2
$ZnSO_4$	410,5	25 520	80	3880	770	4730	20 790	50,7
»	486,7	33 670	1140	6300	1350	8790	24 880	51,1
$MgSO_4$	463,8	35 880	650	7270	1250	9170	26 710	57,6
»	423,6	34 900	670	7920	1480	10070	24 850	58,7
$FeSO_4$	391,0	35 200	1600	5450	1330	8380	26 820	68,6
»	391,3	32 920	830	5250	1100	7180	25 740	65,9

Tabelle XII.

		Kryohydrat Temperatur	Konzentr. in Proz. d. Eises	d. Kryohydr.	Schmelzwärme (Versuchswerte) Versuch I	Versuch II	Mittel	Schmelzwärme berechn. Werte cal/g
1	KNO_3	— 2,9	12,2	10,8	81,2	80,3	80,7	78,8
2	NH_4Cl	— 15,8	22,9	18,7	75,0	—	75,0	73,8
3	KCl	— 11,1	24,6	19,7	71,4	70,9	71,2	71,9
4	NaCl	— 21,2	28,9	22,4	56,4	—	56,4	57,7
5	$NaNO_3$	— 18,5	58,5	36,9	57,5	—	57,5	60,4
6	NH_4NO_3	— 17,4	70,0	41,2	68,4	—	68,4	70,2
7	$NaCO_3$	— 2,1	6,3	5,9	77,3	77,1	77,2	—
8	Na_2SO_4	— 1,2	4,0	3,8	78,7	81,6	80,1	—
9	$CuSO_4$	— 1,6	13,5	11,9	68,8	69,2	69,0	—
10	$ZnSO_4$	— 6,55	37,3	27,2	50,7	51,1	50,9	—
11	$MgSO_4$	— 3,9	23,5	19,0	57,6	58,7	58,2	—
12	$FeSO_4$	— 1,8	14,98	13,0	68,6	65,9	67,2	—

Zustandsänderung I, II. Man denke sich nunmehr das Salz im Wasser aufgelöst, und zwar bei der konstanten Temperatur 0^0, also isotherm. Hierbei muß dem System die Wärmemenge Q_{I-II} zugeführt werden.

$$Q_{I-II} = \lambda_0 \cdot G \cdot k \qquad [\lambda_0 = \text{Lösungswärme bei } 0^0].$$

Zustand II. G kg Lösung von der Konzentration k und der Temperatur 0^0.

Zustandsänderung II, III. Die Lösung wird auf die kryohydratische Temperatur $-t_K{}^0$ abgekühlt. Dem System wird dabei entzogen:

$$Q_{II-III} = G \cdot c_L \cdot t_K,$$

wobei c_L zwischen 0^0 und $t_K{}^0$ constant angenommen ist.

Zustand III. G kg Lösung von der Konzentration k und der Temperatur $-t_K{}^0$.

Zustandsänderung III, IV. Die Lösung wird bei der Temperatur $-t_K{}^0$ zum Gefrieren gebracht, wozu die Wärmemenge $+XG$ gleich der Schmelzwärme entzogen werden muss.

$$Q_{III-IV} = -XG.$$

Zustand IV. Kryohydrat von der Temperatur $-t_K{}^0$. Wie schon mehrfach erwähnt, sind Salz-und Eiskristalle im Kryohydrat als vollständig selbständige Körper verteilt. Man kann sich nunmehr die räumliche Verteilung dieser Teilchen geändert denken, ohne den thermodynamischen Zustand des Systems zu ändern. Man denke sich also alle Salzkristalle nach der einen und alle Eiskristalle nach der anderen Seite verschoben. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, die beiden Komponenten zu trennen und auch getrennt die folgenden Zustandsänderungen vollführen zu lassen.

Zustandsänderung IV, V. Das System werde von der Temperatur $-t_K{}^0$ auf 0^0 erwärmt. Hierzu muß ihm die Wärme Q_{IV-V} zugeführt werden.

$$\begin{aligned} Q_{IV-V} &= G\,(1-k)\,c_{\text{Eis}}\,(t_K - 0) + Gk \cdot c_{\text{Salz}}\,(t_K - 0) \\ &= +\,G\,([1-k]\,c_{\text{Eis}} + k \cdot c_{\text{Salz}})\,t_k, \end{aligned}$$

wenn c_{Eis} und c_{Salz} zwischen den Temperaturen 0 und t_K als konstant angenommen wird.

Zustand V. Eis und Salz von 0^0 räumlich voneinander getrennt.

Zustandsänderung V, VI. Man denke sich nun das Salz unverändert und das Eis zum Schmelzen gebracht. Dabei muß die Wärme Q_{V-VI} zugeführt werden.

$$Q_{V-VI} = +\,(1-k)\,G \cdot s_0. \quad [s_0 = \text{Schm. W. von Eis bei } 0^0.]$$

Zustand VI = Zustand I. Wasser und Salz von je 0^0, im Gewichtsverhältnis k und in ungelöstem Zustand.

Da bei dem ganzen Kreisprozeß keine äußere Arbeit geleistet wird, so ist die Summe aller Wärmemengen gleich 0.

$$\begin{array}{llllll} +\lambda_0 \cdot kG & -c_L \cdot t_K G & -XG & +([1-k]\,c_{\text{Eis}} + kc_{\text{Salz}})\,t_K G & +(1-k)\,G \cdot s_0 & = 0. \\ +\lambda_0 k & -c_L t_K & -X & + c_K \cdot t_K & +(1-k)\,s_0 & = 0. \end{array}$$

$$X = \overbrace{(1-k)\,s_0}^{\text{I}} + \overbrace{k \cdot \lambda_0}^{\text{II}} - \overbrace{(c_L - c_K) \cdot t_K}^{\text{III}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 7)$$

Die Schmelzwärme des Kryohydrates stellt sich somit als eine algebraische Summe aus drei Summanden dar. Der erste Summand ist die Schmelzwärme des im Kryohydrat enthaltenen Eises bei 0^0 C, der zweite Summand ist positiv und von einem absoluten Betrage gleich der Lösungswärme des Salzes bei der gleichen Temperatur. Der dritte Summand ist negativ und ist der kryohydratischen Temperatur proportional, ebenso der Größe $(c_L - c_K)$, ist also von der Natur des gelösten Körpers und von der Konzentration abhängig. Seine physikalische Bedeutung läßt sich in folgender Weise erklären:

Für die bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung auftretende Wärmetönung gilt der Satz, daß die Zunahme der Wärmetönung pro 1^0 Temperatursteigerung gleich ist der Differenz der spezifischen Wärmen des Systems vor und nach der Umwandlung[1]).

Wendet man dies auf den Vorgang des Schmelzens an, so erhält man, wenn man mit s die Schmelzwärme der Gewichtseinheit Eis, mit c_{Wasser} und c_{Eis} die spezifischen Wärmen bezeichnet:

$$c_{\text{Eis}} - c_{\text{Wasser}} = \frac{\partial s}{\partial t} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 8\,a)$$

Für den Fall der Lösung gilt, wenn λ die Lösungswärme der Gewichtseinheit Salz, c_L die spezifische Wärme der Lösung, wie sie der Versuch ergibt und c_M die spezifische Wärme nach der Mischungsregel bezeichnet:

$$c_M - c_L = k \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial t} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 8\,b)$$

Aus Gleichung 8 b folgt:

$$c_L = c_M - \frac{\partial \lambda}{\partial t} = (1-k) \cdot c_{\text{Wasser}} + k c_{\text{Salz}} - k \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial t}$$

$$c_K = (1-k) \cdot c_{\text{Eis}} + k \cdot c_{\text{Salz}}$$

$$c_L - c_K = -(1-k) \cdot (c_{\text{Eis}} - c_{\text{Wasser}}) - k \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial t}.$$

$$\int_0^{-t_K} (c_L - c_K)\, dt = -(1-k) \int_0^{-t_K} (c_{\text{Eis}} - c_{\text{Wasser}})\, dt - k \int_0^{-t_K} \frac{\partial \lambda}{\partial t} \cdot dt.$$

Setzt man c_L und c_K zwischen 0^0 und $-t_K{}^0$ konstant (vgl. oben) und beachtet man Gleichung 8 a so ist:

$$-(c_L - c_K) \cdot t_K = +(1-k) \int_0^{-t_K} \frac{\partial s}{\partial t} \cdot dt + k \int_0^{-t_K} \frac{\partial \lambda}{\partial t} \cdot dt. \quad \ldots \ldots \quad 9)$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist gleich dem dritten Summanden in Gleichung 7. Auf der rechten Gleichungseite stellt das erste Integral die Änderung der Schmelzwärme des Eises innerhalb des Temperaturbereiches von 0^0 bis $-t_K{}^0$ und das zweite Integral die Änderung der Lösungswärme innerhalb des gleichen Bereiches dar.

Solange es sich nur um sehr ungenaue Überschlagsrechnungen handelt, kann man die Schmelzwärme des Kryohydrats gleich der Schmelzwärme des in ihm enthaltenen Eises setzen (Ausdruck I in Gleichung 7). Von dieser Erwägung ausgehend, sind in Fig. 10[2]) als Abszissen die Prozente Eis, und als Ordinaten die dem Eisgehalt entsprechenden Schmelzwärmen aufgetragen. Es ergibt sich die Gerade OA als Verbindung der Endpunkte sämtlicher Schmelzwärmen. Die Figur zeigt, daß die experimentell gefundenen Werte nicht auf der Geraden OA liegen, sondern teils höher, teils tiefer, je nachdem in Gleichung 7 die Differenz aus Ausdruck II und III positiv oder negativ ist.

Der zahlenmäßigen Berechnung von X mit Hilfe von Gleichung 7 stellt sich insofern ein Hindernis entgegen, als die Lösungswärmen nur für sehr wenige Salze bekannt sind. Die Lösungswärme geringer Salzmengen in sehr

[1]) Vgl. z. B.: Nernst, Theoretische Chemie. 4. Aufl. S. 9 oder 583.

[2]) In Fig. 10 unteres Schaubild, S. 27 sind die zu den einzelnen Kryohydraten gehörigen Schmelztemperaturen aufgetragen.

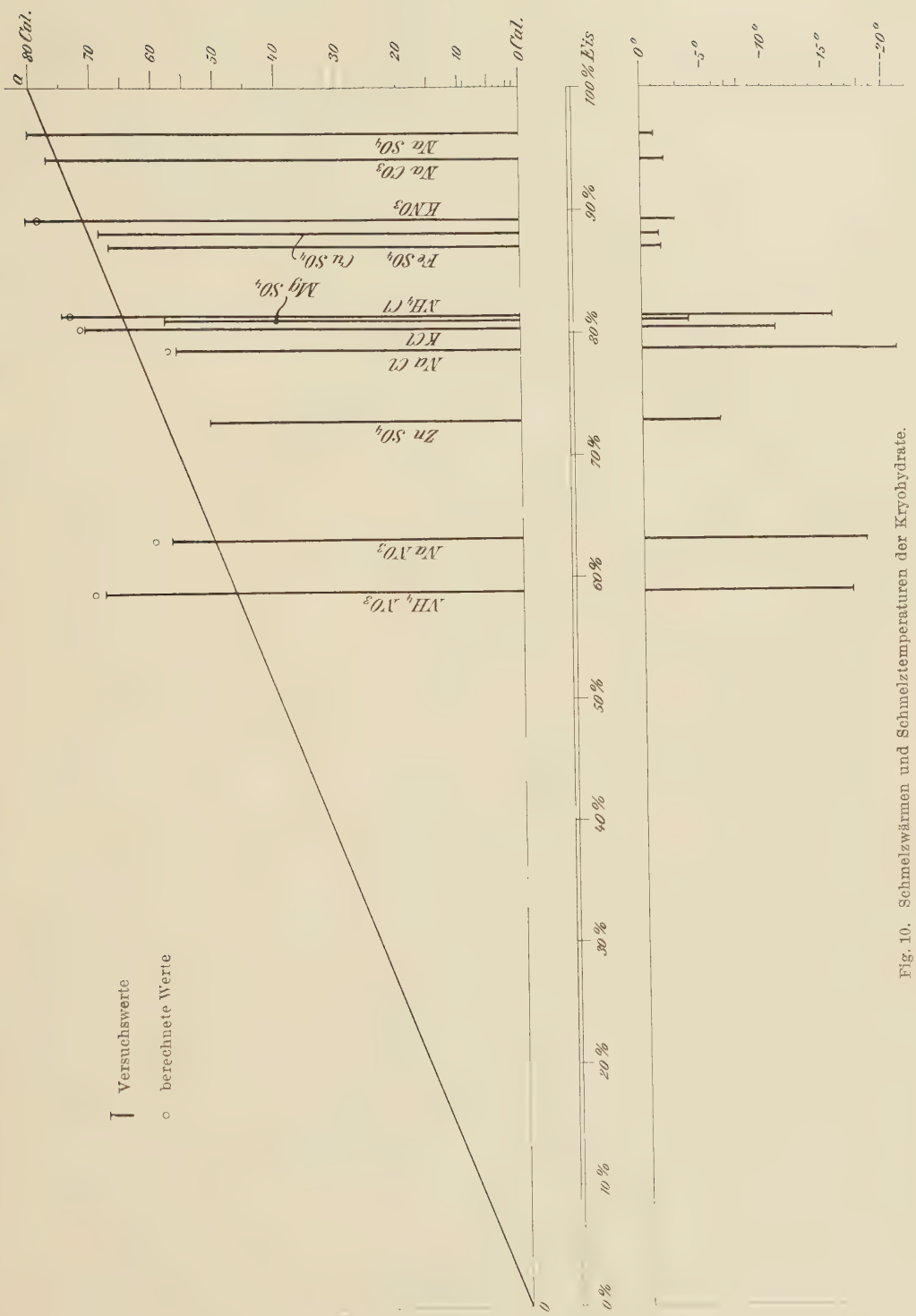

Fig. 10. Schmelzwärmen und Schmelztemperaturen der Kryohydrate.

viel Wasser ist eine hinreichend genau bekannte Größe. Dagegen sind die Lösungswärmen von größeren Mengen Salzen in mäßigen Wassermengen, welche gerade im vorliegenden Falle in Betracht kommen, wegen experimenteller Schwierigkeiten noch wenig bestimmt.

Nur für die unten angegebenen sechs Salze konnten Angaben[1]) gefunden werden, und zwar sind es Formeln, welche von Winkelmann aus seinen Versuchen abgeleitet wurden. Für die Kryohydrate dieser Salze soll nun die Schmelzwärme berechnet werden. Die zur Auswertung der Gleichung 7 notwendigen Zahlenwerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle XIII.

		k[1])	s	λ_0[2])	c_L[3])	c_K[4])	$c_L - c_K$	t_K[5])
1.	KNO_3	0,108	80,0	80,02	0,895	0,475	0,42	— 2,9
2.	NH_4Cl	0,187	80,0	75,46	0,80	0,463	0,34	— 15,8
3.	KCl	0,197	80,0	58,81	0,79	0,439	0,35	— 11,1
4.	NaCl	0,224	80,0	13,6	0,793	0,44	0,35	— 21,2
5.	$NaNO_3$	0,369	80,0	42,5	0,73	0,416	0,31	— 18,5
6.	NH_4NO_3	0,412	80,0	66,4	0,71	0,47	0,24	— 17,4

KNO_3 $X = 71{,}36 + 8{,}64 - 1{,}22 = 78{,}8$ cal/g
NH_4Cl $X = 65{,}04 + 14{,}11 - 5{,}37 = 73{,}8$ »
KCl $X = 64{,}24 + 11{,}59 - 3{,}89 = 71{,}9$ »
NaCl $X = 62{,}08 + 3{,}05 - 7{,}42 = 57{,}7$ »
$NaNO_3$ $X = 50{,}48 + 15{,}68 - 5{,}74 = 60{,}4$ »
NH_4NO_3 $X = 47{,}04 + 27{,}36 - 4{,}18 = 70{,}2$ »

Die berechneten Werte von X sind in der letzten Vertikalreihe von Tab. XII sowie in Fig. 10, S. 27 eingetragen.

Zum Vergleich der berechneten Werte mit den durch den Versuch gefundenen sei folgende Zusammenstellung gegeben.

Tabelle XIV.

		Berechnet	Beobachtet	Diff. in cal	Diff. i. Proz.
1.	KNO_3	78,8	80,7	— 1,9	— 2,4
2.	NH_4Cl	73,8	75,0	— 1,2	— 1,6
3.	KCl	71,9	71,2	+ 0,7	+ 1,0
4.	NaCl	57,7	56,4	+ 1,3	+ 2,3
5.	$NaNO_3$	60,4	57,5	+ 2,9	+ 5,0
6.	NH_4NO_3	70,2	68,4	+ 1,8	+ 2,6

Der Grund der im allgemeinen nicht bedeutenden Abweichungen kann gesucht werden: in Fehlern des Versuches oder in der ungenauen Kenntnis der

[1]) A. Winkelmann, Pogg. Ann. Bd. 149, I. 1873.

[1]) Landolt-Börnstein. S. 517 ff.

[2]) Winkelmann, Handbuch der Physik. S. 815.

[3]) Landolt-Börnstein, Tabellen. S. 395—398. NaCl nach Tabelle der vorliegenden Arbeit.

[4]) Landolt-Börnstein. S. 388—391.

[5]) Landolt-Börnstein. S. 517 ff.

spezifischen Wärme der Salzlösungen und der festen, wasserfreien Salze (letztere sind nötig zur Berechnung von c_K) und besonders in der Unsicherheit der Lösungswärmen bei hohen Konzentrationen.

Im folgenden mögen einige Gesichtspunkte hervorgehoben werden, die bei der Ausführung einer Kälteaufspeicherungsanlage zu beachten sind.

Die Temperatur der Sole sei bekannt (z. B — 5°). Man wird alsdann aus den vorstehenden Tabellen ein Kryohydrat auswählen, dessen Gefrierpunkt um einige Grade tiefer liegt als die oben gegebene Soletemperatur. Es ist dies nötig, damit ein guter Wärme- und Kälteaustausch zwischen Sole und Kryohydrat stattfinden kann. Ist kein geeignetes Kryohydrat zu finden, so kann man sich helfen, indem man mit Hilfe einer Lösung, die mehrere Salze enthält, Zwischentemperaturen herstellt. Ist man sich über die Wahl des Kryohydrates im klaren, so müssen noch die Volumänderungen beim Erstarren der Lösung untersucht werden. Im allgemeinen werden sich alle derartigen Lösungen beim Gefrieren ausdehnen; es ist dagegen nicht ausgeschlossen, daß Lösungen mit sehr hohem Salzgehalt ein umgekehrtes Verhalten zeigen. Danach wird sich die konstruktive Ausführung eines derartigen Kältespeichers richten müssen. Vielleicht wird es möglich sein, durch geschickte Formgebung den ausdehnenden Kräften auszuweichen; das sicherste Mittel ist jedenfalls, ein vollkommenes Erstarren der Lösung zu vermeiden. Durch Festigkeit der Gefäßwandungen, den Kräften zu widerstehen, dürfte wohl aussichtslos sein.

III. Teil.

Die Wärmeleitfähigkeit von Isoliermaterialien bei tiefen Temperaturen.

Dieser dritte Teil der Arbeit bildet eine Erweiterung und Fortsetzung der von Dr.-Ing. W. Nußelt im Laboratorium für technische Physik der Technischen Hochschule München ausgeführten Untersuchung[1]). In dieser Arbeit wurde u. a. festgestellt, daß die Wärmeleitfähigkeit von Isoliermaterialien mit abnehmender Temperatur abnimmt, und zwar wurden diese Verhältnisse durch den Versuch festgelegt bis herab zur gewöhnlichen Raumtemperatur. Da es von praktischem Interesse für die Kältetechnik und von theoretischem Interesse für die Physik ist, die Veränderlichkeit der Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien bis zu möglichst tiefen Temperaturen zu kennen, so wurde eine Ausdehnung der Nußelt'schen Versuche beschlossen.

A. Versuchsmethode und Ausführung der Versuche.

Die Versuchsmethode von Nußelt wurde im Prinzip beibehalten (s. Fig. 11). Zwischen zwei konzentrischen Metallkugeln, die auf verschiedener Temperatur gehalten wurden, wurde das Isoliermaterial eingebettet und durch Thermo-

[1]) W. Nußelt, Dissertation. Technische Hochschule München. 1907.

elemente das Temperaturgefälle im Material bestimmt. Die innere Kugel wurde elektrisch geheizt und die äußere Kugel durch ein Kältebad (Eis, feste Kohlensäure mit Alkohol gemischt, flüssige Luft) auf tiefer Temperatur gehalten. Das größte Dewarsche Gefäß, das zu erhalten war, hatte 12,5 cm inneren Durchmesser. Hieraus ergab sich der größtmögliche äußere Durchmesser der großen Kugel zu 10 cm. Die kleinere Kugel wurde mit Rücksicht auf die Herstellbarkeit des Heizkörpers 4 cm groß gewählt, so daß sich eine Schichtdicke von 3 cm für das Material ergab. Da ein vollkommen festes Lagern der Thermoelemente innerhalb des Materials nicht möglich war, und jede kleine Verschiebung von größtem Einfluß gewesen wäre, so mußte auf Temperaturmessungen innerhalb

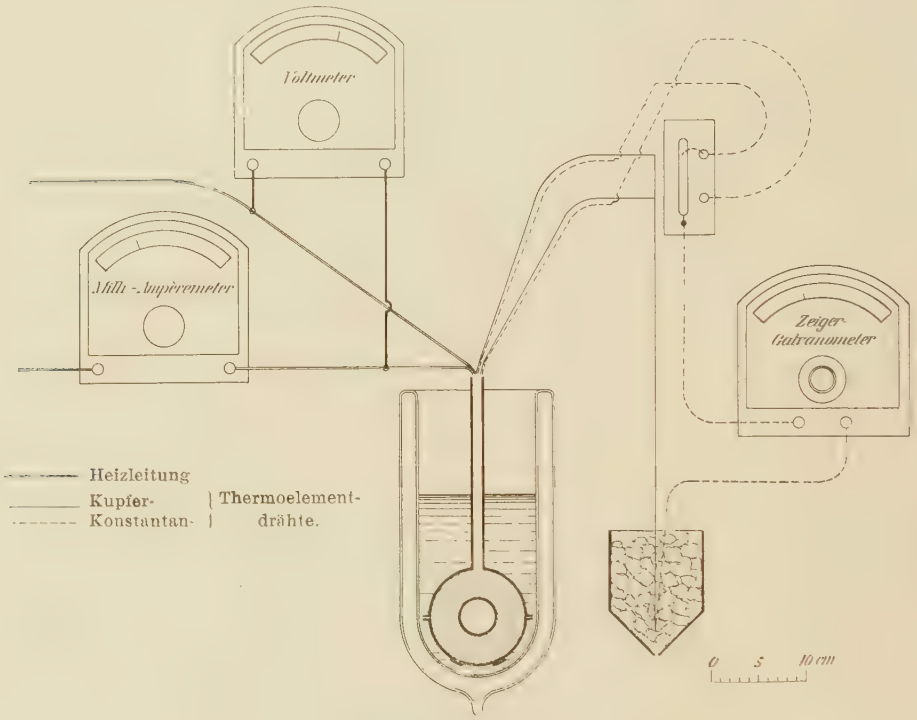

Fig. 11. Schaltungsschema.

des Materials verzichtet werden, und es konnte nur die Temperatur an den Kugeln bestimmt werden.[1]) Um eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung zu erzielen, wurden die beiden Kugeln aus Kupferblech von 2 mm Stärke hergestellt. Die kleinere Kugel war aus zwei Teilen zusammengelötet und enthielt den Heizkörper, einen 8 m langen, 0,15 mm starken umsponnenen Manganindraht von etwa 580 Ohm Widerstand. Die große Kugel bestand ebenfalls aus zwei Hälften, die mittels ihrer Flanschen verschraubt waren. Die eine Halbkugel enthielt eine Einfüllöffnung, an die andere Hälfte war ein 20 cm langes Rohr angelötet, das als Stiel sowie zur Zuführung der Heiz- und Thermoelementdrähte diente. Zur Heizung wurde der Strom der Akkumulatorenbatterie des Laboratoriums entnommen, deren normale Spannung von 110 Volt durch Vorschaltwiderstände auf den gewünschten Betrag herabreguliert wurde.

[1]) Ein Temperatursprung an der Berührungsfläche ist nach Nußelt nicht vorhanden. Nußelt a. a. O. S. 66.

Die Thermoelemente bestanden aus etwa 1,2 m langen und 0,1 mm dicken umsponnenen Kupfer- und Konstantandrähten. Je eine Lötstelle war an der äußeren und inneren Kugel angelötet, eine dritte Lötstelle war als Eisstelle geschaltet. Sie war in ein kleines, mit Öl gefülltes Glasröhrchen eingeschlossen, um die direkte Berührung mit dem Eis zu vermeiden. Die Schaltung ist aus Fig. 11, S. 30 zu erkennen.

Die Eichung der Thermoelemente erfolgte auf empirischem Wege, indem sich die eine Lötstelle in Eis, die andere in einem Temperaturbad von bekannter veränderbarer Temperatur befand. Es wurde der zur jeweiligen Temperatur gehörige Galvanometerausschlag gemessen und in einer Eichkurve aufgetragen. In einem für Thermometereichung bestimmten Ölthermostat wurde das Bereich von 0 bis + 180° untersucht. Als tiefstes Temperaturbad diente flüssige Luft, deren Temperatur durch ein von der P. T. R. geeichtes Pentanthermometer bestimmt wurde. Je eine weitere konstante und genau bekannte Temperatur lieferte erstarrendes Chloroform (— 119,5°)[1]) und Äthyläther (— 74°)[1]). Von der Eichkurve waren somit der Verlauf zwischen 0 und + 180° sowie drei Punkte zwischen 0 und — 180° bekannt. Sie ließ sich also mit genügender Genauigkeit zeichnen.

Die Gleichung, mittels deren man auf Grund der sich ergebenden Versuchsablesungen den Wärmeleitkoeffizienten k berechnen kann, lautet[2]), falls k konstant ist oder sich mit der Temperatur linear ändert:

$$k = \frac{Q}{4\pi} \cdot \frac{r_1 - r_2}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{r_1 \cdot r_2} \left[\frac{\text{Cal}}{\text{Std. m. Grad}}\right].$$

Hierbei ist Q die zugeführte elektrische Heizung in Cal. pro Std., r_1 und r_2 die Abstände der Thermoelementlötstellen vom Mittelpunkt der Kugel in Metern und t_1 und t_2 die Temperaturen der Lötstellen.

Dieser sich so ergebende Wert ist die wahre Wärmeleitfähigkeit für eine Temperatur gleich dem arithmetischen Mittel aus t_1 und t_2.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die Kugel mit dem zu untersuchenden Stoff gefüllt und in das zum jeweiligen Versuch nötige Kältebad gesenkt wurde. Schon ungefähr zwei Stunden nach Einschaltung der Heizung stellte sich Beharrungszustand ein. Aus Spannung und Stromstärke ließ sich die zugeführte Wärmemenge berechnen, t_1 und t_2 ergaben sich aus den Ausschlägen des Zeigergalvanometers mit Hilfe der Eichkurve und r_1 und r_2 durch direkte Messung der Kugeln. Die Wärmeleitfähigkeit k ist damit gegeben.

Falls k sich mit der Temperatur nicht linear verändert, so ist die obige Gleichung $k = \cdot \frac{Q}{4\pi} \frac{r_1 - r_2}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{r_1 r_2}$ nicht mehr richtig, d. h. der Wert k ist nicht mehr dem arithmetischen Mittel aus Außen- und Innentemperatur zuzuordnen, sondern einer anderen, vorerst noch unbekannten Temperatur zwischen t_1 und t_2. Es handelt sich also um die Bestimmung jener Temperatur, für welche die wahre Leitfähigkeit gleich ist der mittleren Leitfähigkeit zwischen t_1 und t_2, wie sie der Versuch ergibt.

Auf zeichnerischem Wege läßt sich diese Aufgabe wie folgt lösen:

Die Differentialgleichung der Wärmeleitung in einer Kugel lautet:

$$Q = -k \cdot 4\pi r^2 \frac{dt}{dr}$$

[1]) Landolt-Börnstein S. 817.

[2]) Diss. Nußelt S. 15.

oder

$$\frac{Q \cdot dr}{4\pi r^2} = -k \cdot dt.$$

Die Integration zwischen r_1 und r_2 bzw. t_1 und t_2 liefert

$$\frac{Q}{4\pi}\,\frac{r_1 - r_2}{r_1 \cdot r_2} = \int_{t_1}^{t_2} k\,dt = k_m\,(t_2 - t_1) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 10).$$

Trägt man in ein Koordinatensystem (Fig. 12) t als Abszissen und k_m und k als Ordinaten auf, so erhält man z. B. für einen Beharrungszustand des Versuches aus k_m und t_1 bzw. t_2 das nebengezeichnete Rechteck $ABCD$. In diesem Rechteck ist die Breite $t_2 - t_1$ und die Höhe k_m. Der Verlauf der wahren Wärme-

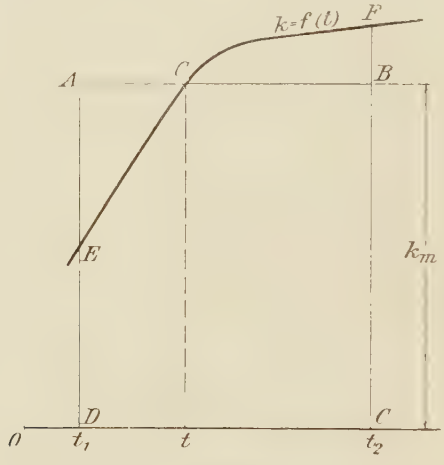

Fig. 12.

leitfähigkeit k in diesem Temperaturbereich sei durch die Kurve EF dargestellt. Die Fläche unter EF ist dann $\int_{t_1}^{t_2} k\,dt$. Es müssen also nach Gleichung 10 die Flächen $ABCD$ und $EFCD$ gleich sein. Der Schnittpunkt G von AB und EF liefert dann diejenige Temperatur t, für welche die wahre Wärmeleitfähigkeit k gleich ist der mittleren Wärmeleitfähigkeit zwischen t_1 und t_2. Verläuft EF geradlinig, so ist t das arithmetische Mittel aus t_1 und t_2. Zeichnet man für alle beobachteten Beharrungszustände die Rechtecke aus t_1 und t_2 und aus k_m, so ist die Kurve $k = f(t)$ so zu zeichnen, daß für je einen Beharrungszustand die Fläche $ABCD = EFCD$ ist.

Infolge der kleinen Abweichungen der Versuche voneinander war es nicht möglich, die vorerwähnte Bedingung beim Zeichnen zu erfüllen, sondern es mußte die Kurve ausgleichend zwischen den einzelnen Versuchswerten hindurchgeführt werden (Siehe Fig. 13, S. 33).

B. Auswertung und Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Versuche mit Asbest.

Da nach den Versuchen von Nußelt für Asbest eine große Veränderlichkeit der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur besteht, so wurde in erster Linie dieses Material untersucht. Leider war es nicht mehr möglich, die gleiche

Asbestsorte, die Nußelt verwendete, zu erhalten, und es ist bei der großen Verschiedenheit dieses Materials keine zahlenmäßige Übereinstimmung mit den Werten dieser Arbeit zu erwarten. Die Gesetzmäßigkeit zwischen k und t, also der Charakter der Kurve $k = f(t)$, wird bei beiden Stoffproben der gleiche sein müssen. Fig. 13 zeigt die Auswertung und Ergebnisse der Versuche. Der erste Versuch wurde mit Asbest von der Dichte von 470 kg pro cbm durchgeführt. Unterhalb 0° zeigt die Kurve eine sehr starke Krümmung, so daß die Zeichnung nach der auf S. 32 angegebenen Methode gezeichnet wurde. Ober-

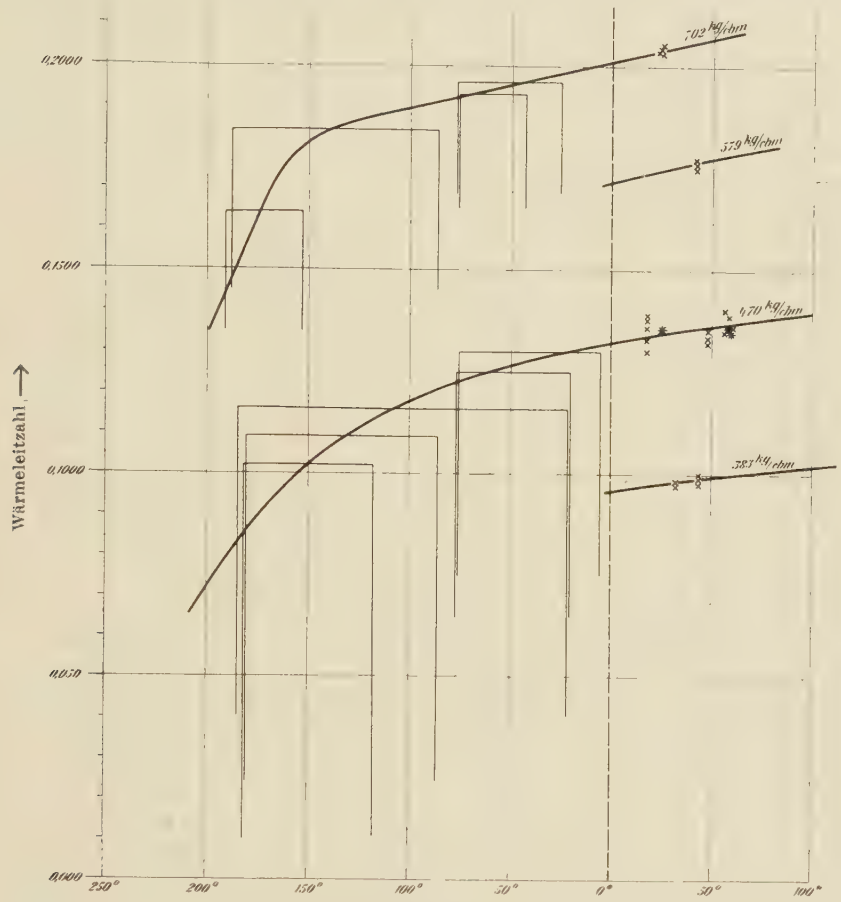

Fig. 13. Wärmeleitfähigkeit von Asbest.

halb 0° konnte die Versuchstemperatur als arithmetisches Mittel aus t_1 und t_2 angenommen werden. In derselben Weise wurde auch die Kurve des zweiten Versuches mit einer Dichte von 702 kg pro cbm in die Figur eingetragen.

Bei den tiefen Temperaturen von etwa —180° geben die Kurven kleine Werte von k an. Mit zunehmender Temperatur wächst jedoch k sehr rasch bis etwa —150 oder —100°, von hierab verläuft die Kurve flacher. Die Kurve des Asbestes (702 kg pro cbm) zeigt diesen Verlauf in hervorragendem Maße, während die Kurve für geringere Dichte flacher verläuft. Diese ersten beiden Versuche hatten gezeigt, daß die Dichte des Asbestes sich in weiten Grenzen verändern läßt, je nach der Pressung, mit welcher das Material in die Kugel eingefüllt wurde. Damit schwankt in überraschend hohem Maße die Wärmeleitfähigkeit.

Versuchsbeispiel.

Tabelle XV. Asbest. [Dichte 702 kg/m³.] II. Versuch.

Datum	Zeit	Spannung (Volt)	Stromstärke (Amp.)	Leistung (Watt)	Teilstriche am Galvanometer		Grad Celsius		Versuchstemperatur °C	Wärmeleitungskoeff. k	Mittelwerte
					El. I.	El. II.	El. I.	El. II.			
21. II. 1908	3^{30}	41,7	0,0735	3,064	— 33,3	— 38,8	— 152,0	— 191,0	— 172	0,161	$t_1 = -153^0$
	4^{00}	41,5	0,0733	3,040	— 33,5	— 38,8	— 153,0	— 191,0	— 172	0,164	$t_2 = -190{,}8^0$
	4^{30}	41,0	0,0730	2,992	— 33,6	— 38,7	— 154,0	— 190,5	— 172	0,168	$k = 0{,}164$
21. II. 1908	5^{45}	73,0	0,1264	9,225	— 21,5	— 38,6	— 87,5	— 189,5	— 138	0,185	
	6^{00}	72,8	0,1262	9,180	— 21,1	— 38,5	— 85,5	— 189,5	— 138	0,180	$t_1 = -85{,}6^0$
	6^{15}	72,7	0,1261	9,170	— 21,0	— 38,3	— 85,0	— 187,0	— 136	0,184	$t_2 = -188{,}0^0$
	6^{30}	72,7	0,1262	9,180	— 20,9	— 38,1	— 84,5	— 185,5	— 135	0,186	$k = 0{,}184$
22. II. 1908	11^{00}	51,3	0,0900	4,618	+ 14,0	— 0,4	+ 48,0	+ 1,3	+ 25	0,203	
	11^{30}	51,3	0,0900	4,618	+ 13,9	— 0,3	+ 47,5	+ 1,2	+ 25	0,205	
	12^{00}	51,2	0,0899	4,600	+ 13,9	+ 0,3	+ 47,5	+ 1,2	+ 24	0,204	
	12^{15}	51,2	0,0899	4,600	+ 13,9	+ 0,3	+ 47,5	+ 1,2	+ 24	0,204	
25. II. 1908	11^{30}	53,0	0,0926	4,910	— 6,6	— 19,2	— 25,5	— 77,0	— 51	0,197	$t_1 = -25{,}3^0$
	11^{45}	52,8	0,0927	4,895	— 6,5	— 19,1	— 25,0	— 76,5	— 51	0,195	$t_2 = -76{,}7^0$
	12^{15}	53,0	0,0925	4,900	— 6,6	— 19,1	— 25,5	— 76,5	— 51	0,197	$k = 0{,}196$
25. II. 1908	2^{00}	41,8	0,0734	3,070	— 11,2	— 19,1	— 43,5	— 76,5	— 60	0,191	$t_1 = -42{,}8^0$
	2^{45}	42,2	0,0750	3,165	— 11,0	— 19,0	— 42,5	— 76,0	— 59	0,194	$t_2 = -76{,}2^0$
	3^{00}	42,1	0,0750	3,160	— 11,0	— 19,0	— 42,5	— 76,0	— 59	0,193	$k = 0{,}193$

Es erwies sich deshalb als wünschenswert, diesen Zusammenhang zwischen Dichte und Wärmeleitungszahl durch weitere Versuche festzulegen. Es wurden die Dichten 579 kg und 383 kg pro cbm gewählt.

Die Dichte (383) entspricht einer möglichst lockeren Einfüllung, so daß die kleinere Kugel eben noch an ihrem Platz festgelagert war. 702 kg pro cbm ist die Dichte, die sich durch ein möglichst festes Einpressen mit der Hand erreichen ließ. Fig. 14 auf S. 35 läßt das Ergebnis dieser Untersuchung bei den Temperaturen -200^0, -100^0, 0^0 und $+100^0$ erkennen.

2. Versuche mit Baumwolle.

Diese Untersuchung wurde mit dem gleichen Material, das schon im Nußeltschen Apparat verwendet war, untersucht. Die Übereinstimmung ist eine gute. Die Ergebnisse des Versuches sind in Fig. 15, S. 36 dargestellt. Der Verlauf der Kurve ist geradlinig.

3. Versuche mit Seide.

Auch hier wurde das gleiche Material, das schon Nußelt verwendete, untersucht. Die Übereinstimmung ist auch in diesem Fall eine befriedigende.

C. Die Wärmeleitung in geschichteten Massen.

Die meisten in der Technik verwendeten Isoliermaterialien sind keine zusammenhängenden festen Körper, sondern geschichtete Massen. Die einzelnen Fasern oder Körner des Materials liegen mit kleinen Berührungsflächen fest aneinander und schließen zwischen sich Lufträume ein, so daß eine Strömung

der Luft und damit eine Wärmeübertragung durch Konvektion ausgeschlossen oder doch sehr vermindert ist. Da die Wärmeleitzahl der Luft sehr klein ist

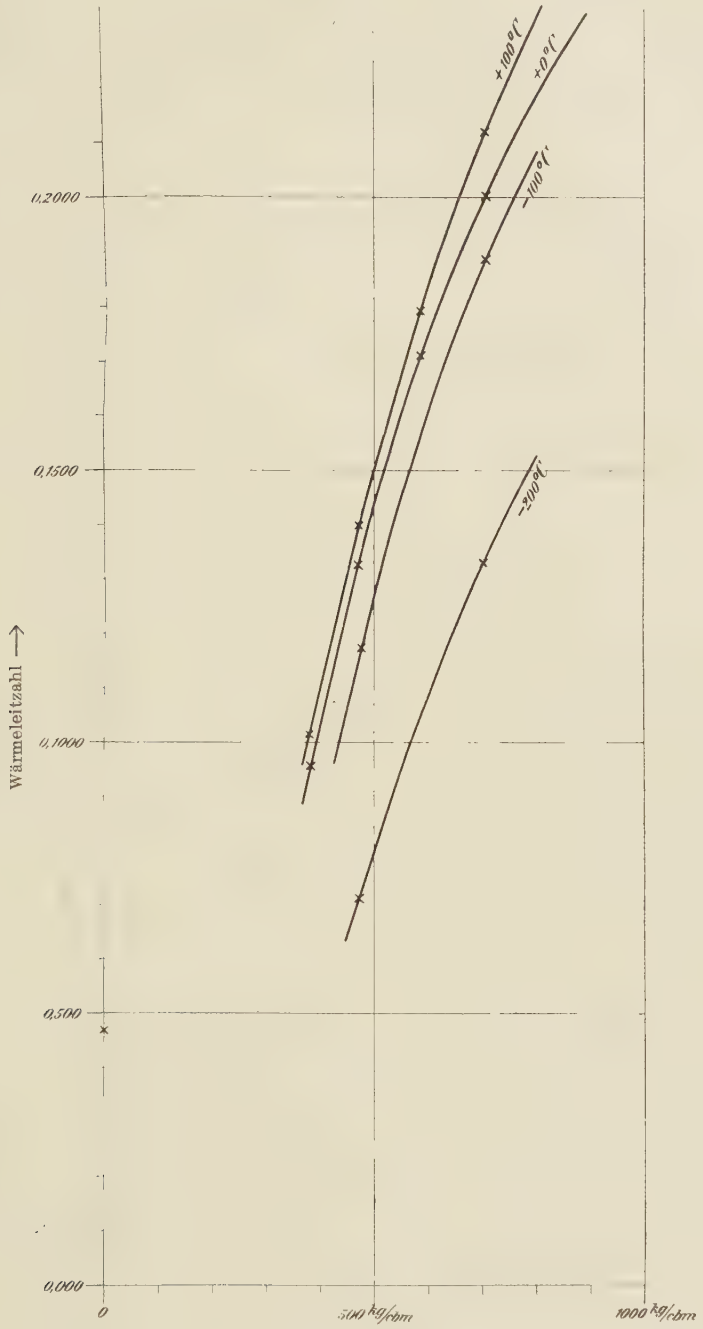

Fig. 14. Wärmeleitfähigkeit von Asbest.

($k = 0{,}0168$ bei $0°$[1]) gegenüber der Wärmeleitzahl fester Substanzen, aus welchen die einzelnen Fasern bestehen, so kann angenommen werden, daß die Wärme

[1]) Eckerlein, Ann. de phys. (4). Bd. 3, S. 120. 1900.

im wesentlichen nur durch die festen Teile übertragen wird, indem sie in den einzelnen Fasern fortgeleitet wird und durch die kleinen Berührungsflächen auf die nebenliegenden Fasern übergeht. Hierbei wird von wesentlichem Einfluß der Wärmeübergangswiderstand von einem festen Körper an einen gleichartigen anderen festen Körper sein. Wird die geschichtete Masse zusammengepreßt, so werden die Berührungsflächen zwischen den einzelnen Teilchen bedeutend vergrößert werden, und damit wird die Wärmeleitfähigkeit sehr stark steigen.

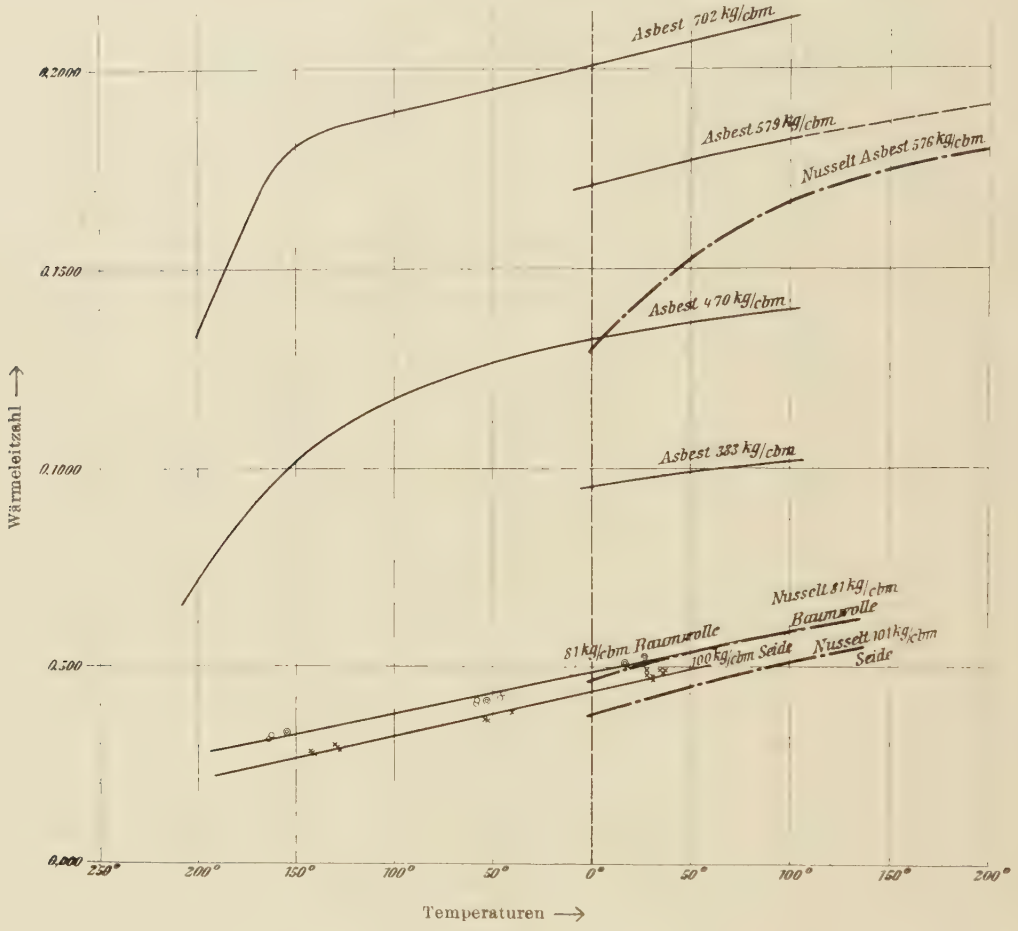

Fig. 15.

Der Vorgang der Wärmeleitung in solchen Stoffen läßt sich vergleichen mit der Leitung der Elektrizität in Metallspänen.

Will man sich noch vergegenwärtigen, wie sich das Wärmeleitvermögen mit der Temperatur ändert, so ist zunächst nötig, sich über diese Verhältnisse bei ruhender Luft einerseits und bei kompakten nicht geschichteten Isoliermaterialien anderseits Rechenschaft zu geben. Nach den vorerwähnten Versuchen von Eckerlein ändert sich die Wärmeleitungszahl der Luft geradlinig mit der Temperatur, und zwar so, daß sie im absoluten Nullpunkt gleich 0 ist und bei 0^0 C den Wert 0,0168 erreicht. Es wird also bei tieferen Temperaturen die Wärmeleitung der Luft noch weit weniger in Betracht kommen als bei höheren Temperaturen.

Die Wärmeleitfähigkeit der homogenen, festen und nichtmetallischen Körper hängt in sehr geringem Maße von der Temperatur ab und nimmt mit einziger Ausnahme des Basaltes mit der Temperatur ab.

Die Tabellen des Handbuches von Winkelmann[1]) sowie die Tabellen von Landolt-Börnstein[2]) geben auch in ihrer neuesten Auflage eine Zunahme von k mit der Temperatur bei Paraffin an, was jedoch durch die inzwischen veröffentlichten Untersuchungen von J. Königsberger und J. Disch[3]) widerlegt wurde. Sie verwendeten einen parallelepipedischen Paraffinkörper von $23 \times 23 \times 9$ cm Größe, den sie an zwei gegenüberliegenden Seiten durch strömendes Wasser verschieden erwärmten und in dessen Inneren sie durch Thermoelemente das Temperaturgefälle bestimmten. Die Versuche ergaben einen Temperaturkoeffizienten $r = -0{,}00756$.

Von besonderem Interesse ist noch eine neuere Arbeit von Ch. H. Lees betitelt: Effects of temperature and pressure on the thermal conductivities of solids. Part. I. The effect of temp. on the thermal conductivities of some electrical insulators[4]). Lees bestimmt die Temperaturverteilung in einem Zylinder von 8,4 cm Länge und 1,950 cm Durchmesser, in dessen Inneren ein elektrischer Heizkörper Wärme erzeugt. Die Temperaturverteilung im Stoffe wird mittels kleiner Widerstandsthermometer gemessen. Die Versuche reichen bis -180^0 und wurden ausgeführt mit: Eis, Naphthalin, Anilin, Nitrophenol, Glyzerin, Naphtol, Paraffin und Diphenilamin. Es ergab sich, daß das Wärmeleitvermögen all dieser Körper mit zunehmender Temperatur abnimmt, mit einziger Ausnahme des Glyzerins, dessen Wärmeleitfähigkeit bei -80^0 ein Maximum aufweist.

Dem Umstande, daß Basalt eine Ausnahme von dieser Regel macht, ist geringer Wert beizulegen, da der von R. Weber[5]) bestimmte Betrag des Temperaturkoeffizienten ($r = +0{,}00001$) sicher innerhalb der Meßgenauigkeit[6]) liegt.

Da nach vorhergehender Erörterung die Wärmeleitfähigkeit aller Nichtmetalle mit zunehmender Temperatur langsam abnimmt, die Wärmeleitfähigkeit der geschichteten Massen mit der Temperatur zum Teil sogar sehr stark zunimmt, so darf man annehmen, daß der Übergang von einem Massenteilchen zum nächsten mit der Temperatur demgemäß abnimmt.

[1]) Winkelmann, Handbuch S. 504.
[2]) Landolt-Börnstein S. 512.
[3]) Ann. d. Phys. 4. Folge, Bd. 23, S. 655. 1907.
[4]) Phil. Transactions of the royal society of London 1905, Bd. 204, S. 433.
[5]) R. Weber, s. Winkelmann, Handbuch der Physik S. 501.
[6]) Für Paraffin gibt R. Weber an: $r = +0{,}06$
Lees: $r = -0{,}014$
Disch und Königsberger: $r = -0{,}00756$.

Schlußwort.

Im I. Teil der vorliegenden Arbeit wurde die spezifische Wärme der Na Cl-Lösungen für alle Konzentrationen und für Temperaturen bis $+60^0$ zahlenmäßig festgelegt. Außerdem wurde ein Apparat zu ihrer Bestimmung konstruiert, der leicht zu befördern und einfach in der Handhabung ist, so daß mit ihm Untersuchungen über die spezifische Wärme von Salzlösungen auch außerhalb des Laboratoriums, z. B. im Maschinenhause einer zu untersuchenden Kälteanlage, ausgeführt werden können.

Im II. Teil wurde die Schmelzwärme von zwölf Kryohydraten durch den Versuch bestimmt und durch Rechnung festgelegt, welche Ursachen die Größe dieser Schmelzwärme beeinflussen.

Im III. Teil wurden durch die Untersuchung die Wärmeleitfähigkeit von Isoliermaterialien bei sehr tiefen Temperaturen und der Zusammenhang zwischen Dichte und Wärmeleitung bei Asbest bestimmt.

Zum Schlusse wurde noch besprochen, in welcher Weise man sich die Wärmeleitung in nichthomogenen Isoliermaterialien vorstellen kann.

Die vorstehenden Untersuchungen habe ich im Laboratorium für technische Physik der Kgl. Technischen Hochschule München ausgeführt.

Ich benutze die Gelegenheit, Herrn Professor Dr. Knoblauch auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für das unausgesetzte Interesse an der Arbeit sowie für die mannigfachen Förderungen, die er ihr zuteil werden ließ.

München, im Mai 1908.